

N^o D'ORDRE :
2399
SÉRIE A : N^o 1533

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul RUMPF

Ingénieur I. C. P.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LA RÉACTION
COLORÉE DES ALDÉHYDES DITE « RÉACTION DE
SCHIFF ».

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **20 FEVR 1935** février 1935 devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN.....	<i>Président.</i>
JEAN PERRIN	} <i>Examineurs.</i>
M ^{me} RAMART-LUCAS.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1935

N^o D'ORDRE :
2399
SÉRIE A : N^o 1533

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul RUMPF

Ingénieur I. C. P.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LA RÉACTION
COLORÉE DES ALDÉHYDES DITE « RÉACTION DE
SCHIFF ».

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

20 FEVR 1935

Soutenues le février 1935 devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN.....	<i>Président.</i>
JEAN PERRIN	} <i>Examineurs.</i>
M ^{me} RAMART-LUCAS.....	

PARIS

• MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen..... G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	{	H. LE CHATELIER. H. LEBESGUE. A. FERNBACH. A. LEDUC. Émile PICARD. Rémy PERRIER.		Léon BRILLOUIN. GOURSAT. WALLERANT. GUILLET. PÉCHARD. FREUNDLER.		AUGER. BLAISE. DANGEARD. JANET. LESPIEAU. MARCHIS. MOUTON.
-------------------------------	---	---	--	---	--	--

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T	Chimie biologique.	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.
M. CAULLERY.....	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	A. DUFOUR.....	T Physique.
G. URBAIN.....	T	Chimie générale.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
Émile BOREL.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	A. GUILLERMOND.	T Botanique.
Jean PERRIN.....	T	Chimie physique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
H. ABRAHAM.....	T	Physique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
E. CARTAN.....	T	Géométrie supérieure.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
M. MOLLIARD.....	T	Physiologie végétale.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
L. LAPICQUE.....	T	Physiologie générale.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
E. VESSIOT.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
A. COTTON.....	T	Recherches physiques.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
J. DRACH.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Charles FABRY....	T	Physique.	E. ESCLANGON....	T Astronomie.
Charles PÉREZ....	T	Zoologie.	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
Léon BERTRAND..	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
N.....	T	Théories chimiques.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
P. PORTIER.....	T	Physiologie comparée.	PAUTHENIER.....	Physique.
E. RABAUD.....	T	Biologie expérimentale.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
M. GUICHARD.....		Chimie minérale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
Paul MONTEL.....	T	Théorie des fonctions et théorie des transformations.	P. JOB.....	Chimie générale.
P. WINTREBERT..	T	Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
L. BLARINGHEM..	T	Botanique.	PRENANT.....	Zoologie.
O. DUBOSQ.....	T	Biologie maritime.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.	BOHN.....	Biologie animale.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.	COMBES.....	Biologie végétale.
A. MICHEL-LÉVY.		Pétrographie.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
H. BÉNARD.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	PÈRES.....	Mécanique des fluides.
A. DENJOY.....	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	HACKSPILL.....	Chimie.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
Eugène BLOCH....	T	Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
G. BRUHAT.....		Physique.	M. CURIE.....	Physique.
E. DARMOIS.....		Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
			CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
			GAULT.....	Chimie.
			CROZE.....	Physique.
			DUPONT.....	Chimie.
			LANQUINE.....	Géologie.
			VALIRON.....	Mathématiques générales.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MA FEMME

A MES PARENTS

Je suis heureux d'exprimer toute ma gratitude envers M. le Professeur G. Urbain, membre de l'Institut, dont l'appui plein de bienveillance m'a permis de poursuivre ces recherches. Son enthousiasme communicatif, ses idées personnelles n'ont jamais cessé d'être pour moi un stimulant et un guide. Je dois beaucoup à l'esprit critique et aux conseils de M. le Professeur R. Marquis qui a bien voulu suivre mes efforts de très près. Sans les encouragements de tels maîtres, je n'aurais jamais osé aborder un sujet déjà souvent étudié et cependant encore obscur.

Je remercie également M. le Professeur Job, MM. les chefs de travaux R. Audubert, M. Billy, P. Carré : leur haute compétence, l'accueil hospitalier rencontré dans leurs laboratoires ont aplani beaucoup de difficultés.

La partie expérimentale de ce travail a été exécutée surtout au Laboratoire de Perfectionnement de l'Institut de Chimie de Paris. Grâce aux subventions de la Fondation Arconati-Visconti, puis à celles de la Caisse Nationale des Sciences, il m'a été donné de connaître depuis trois ans la joie de me consacrer entièrement à la recherche scientifique.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LA RÉACTION COLORÉE DES ALDÉHYDES DITE “ RÉACTION DE SCHIFF ”

Par PAUL RUMPF
Ingénieur I. C. P.

INTRODUCTION

Depuis que se sont multipliées les études dans l'infra-rouge et dans l'ultra-violet, le seul privilège pour un composé organique d'absorber inégalement les diverses radiations visibles ne permet plus de lui accorder sans quelque scrupule la faveur d'une structure exceptionnelle. Tout un ensemble de propriétés physico-chimiques est rattaché dans une fonction à un groupement particulier d'atomes.

Comme caractère de la fonction aldéhyde, on utilise souvent la recoloration d'une solution aqueuse de fuchsine décolorée par le gaz sulfureux. Le mécanisme du phénomène est encore imparfaitement connu : une interprétation qui permettrait tour à tour d'expliquer et de prévoir serait nécessaire pour justifier et pour étendre les applications analytiques de la réaction.

A cette question se rattache celle de la couleur des dérivés du triphénylméthane, problème que de nombreux travaux, parus depuis plus de cinquante ans, ne paraissent pas avoir

complètement résolu. Mais la richesse des observations acquises est à l'étroit dans le cadre traditionnel de la chimie pure.

Les recherches sur la réaction de Schiff n'avaient guère mis en jeu que les méthodes organiciennes courantes. On pouvait espérer accroître la précision et la portée des résultats antérieurs en reprenant l'étude de la réaction avec l'aide de méthodes physiques appropriées. Tel est l'objet de ce travail.

Je pensais tout d'abord qu'il comporterait essentiellement une série d'observations spectrographiques de l'absorption du visible par le réactif additionné d'aldéhyde. Pour analyser le début très rapide de la recoloration, il a fallu recourir à l'emploi direct, extrêmement commode d'ailleurs, d'une cellule photoélectrique; l'étude cinétique a permis d'entrevoir l'enchevêtrement des réactions au cours desquelles apparaît et s'évanouit bientôt le complexe mauve qui caractérise la présence d'un aldéhyde. Toutes ces recherches optiques se révélèrent insuffisantes pour rattacher à une interprétation générale les faits qu'elles mirent en lumière, et non à un jeu de formules assez arbitraire mais relativement facile à imaginer. Quelques expériences ont fourni cependant l'occasion de constater le rôle fondamental joué par les phénomènes d'ionisation. D'où l'idée de suivre le pH du milieu pour préciser les indications données par l'évolution du composé coloré. Les difficultés dues à la présence d'acide sulfureux ont été résolues grâce à l'électrode de verre. Il n'a été possible de comprendre l'enchaînement des phénomènes observés qu'en étudiant deux à deux tous les constituants de la réaction.

La présente étude comprend donc les trois parties suivantes, précédées d'un court historique :

- Recherches optiques.
- Recherches électrométriques.
- Interprétation de la réaction de Schiff.

Voici quelques faits sur lesquels l'expérience a montré qu'il y a lieu d'insister tout particulièrement :

Les colorants dits « du triphénylméthane » sont des électrolytes. Les carbinols aminés correspondants doivent être rapprochés des carbinols halochromes non aminés, de constitution voisine, qui, eux aussi, fournissent, en milieu suffisamment acide, des ions colorés. Dans les deux cas, on observe une corrélation très nette entre la couleur et l'ionisation : cela permet d'aborder l'étude physico-chimique des colorants de deux points de vue convergents, grâce au double emploi des méthodes optique et électrométrique.

De plus, tout se passe comme si l'apparition de la couleur était due à la formation d'une liaison hétéropolaire du carbone central. Les autres hypothèses actuellement proposées compliquent l'interprétation des faits, ou sont contredites par certains d'entre eux. Pour les colorants aminés, l'équilibre entre le cation coloré et le cation incolore se traduit par une compétition entre la basicité du carbone central et celle des fonctions amine : cette conception se prête à divers recoupements numériques, en présence ou non des ions sulfite qui gênent l'ionisation du carbone.

Le succès de la théorie de l'ion bipolaire positif-négatif tient surtout à ce qu'elle permet d'assigner des valeurs plausibles aux constantes de dissociation des groupements ionisables de tout acide aminé. On verra de même dans ce mémoire que, seule, la théorie de l'ion carbonium coloré coordonne d'une façon rationnelle les constantes de dissociation des dérivés du triphénylméthane.

En ce qui concerne plus particulièrement la réaction de Schiff, l'étude électrométrique de l'action des aldéhydes, sur les solutions aqueuses de gaz sulfureux et d'amines, indique la formation d'acides α -oxy- et α -amino-alcoylsulfoniques. Le rôle des fonctions amine primaire de la fuchsine, lors de la recoloration, s'explique aisément par leur transformation en ions α -amino-alcoylsulfonate. Les objections qui peuvent

être faites à cette manière de voir seront examinées dans la dernière partie de ce travail, et leur signification réelle sera discutée.

On connaît très mal encore l'influence des groupements sulfoniques sur l'ionisation des fonctions basiques d'une même molécule. L'étude quantitative en fonction de la structure n'a, pour ainsi dire, pas été abordée. Mais nous verrons que les résultats fondamentaux, obtenus dans le cas analogue des amino-acides carboxylés, suffisent pour rendre compte des faits observés au cours de l'étude de la réaction de Schiff. Ainsi le mécanisme de la recoloration peut être ramené à un cas particulier, relativement simple, du problème de l'influence mutuelle de plusieurs groupements ionisables.

PREMIÈRE PARTIE

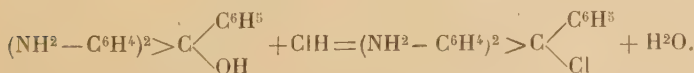
HISTORIQUE

CHAPITRE PREMIER

LES THÉORIES DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

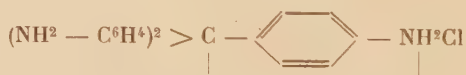
Les « colorants basiques » du groupe du triphénylméthane peuvent être obtenus par action de la plupart des acides sur les dérivés incolores du triphénylcarbinol, aminés en *para*. On discute encore aujourd'hui pour savoir si ces matières colorantes sont des sels du carbone ou de l'azote, alors que la constitution des carbinols aminés eux-mêmes était déjà établie en 1880 (E. et O. Fischer (1)).

La formation du violet de Doebner, à partir d'une molécule d'acide chlorhydrique et d'une molécule de *p.p'*-diamino-triphénylcarbinol, a lieu avec élimination d'eau ; il en est de même pour le violet hexaméthylé et pour un grand nombre d'autres colorants. Aussi le plus simple est-il d'admettre avec Rosenstiehl (2) que l'acide agit sur l'hydroxyle et non sur un groupement aminé. Prud'homme paraît avoir le premier exprimé nettement cette idée qu'une fonction basique organique provient de l'hydroxyle fixé au carbone ; la force de cette fonction serait due à l'introduction de groupements aminés, mais la fonction elle-même interviendrait avant qu'ils n'entrent directement en jeu (3).

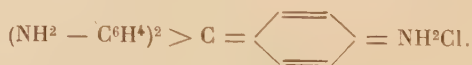


Rosenstiehl était parvenu à coordonner les résultats de tous ses travaux sur les colorants et leurs dérivés immédiats

en admettant que la couleur était liée à l'*opposition de fonctions* entre l'atome fixé au carbone central et les groupements situés en para sur chacun des noyaux; dans le cas de la fuchsine, entre le chlore à « propriétés acides » (nous dirions : à caractère négatif) et les fonctions amine basiques. Si on sature les groupements aminés, si on remplace Cl par OH, CN, SO³H de caractère moins négatif, l'opposition de fonctions n'est plus aussi nette; les composés obtenus ne sont effectivement plus des colorants. Mais en général on a préféré rendre compte de l'apparition de la couleur par un mécanisme approprié, capable par exemple de mettre en évidence une différence de constitution essentielle entre le cyanure de rosaniline incolore et la fuchsine. C'est ce qui fit pour une grande part le succès de la *formule quinonique*, imposée par Fischer (4) aux dérivés colorés,

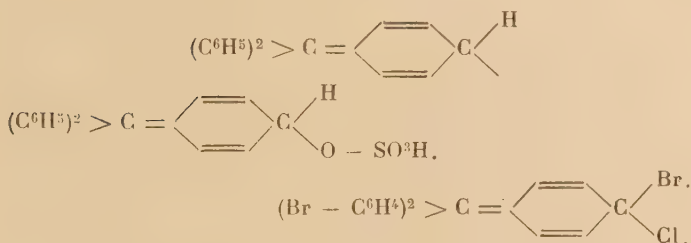


bientôt transformée par Nietzki :



« Nous ne considérons pas, dit-il (5), cette nouvelle manière de formuler comme différente de celle de Fischer, mais nous lui donnons cependant la préférence, car elle présente l'avantage d'ordre typographique d'exiger moins de place ».

En 1900, Gomberg (6) découvrit le triphénylméthyle dont les propriétés de radical libre pseudo-métallique ont été mises depuis en évidence; en 1901 Norris et Sanders, Kehrmann et Wentzel (7) observèrent et étudièrent les composés à caractère salin que donne le triphénylcarbinol non substitué avec les acides très forts. On crut aussitôt devoir « expliquer » les colorations de tous ces dérivés par des *ormules quinoloïques* telles que :



Baeyer et Villiger (8) parvinrent alors à isoler (à l'état cristallisé, pour les colorants aminés secondaires phénylés à l'azote) la base anhydre et colorée prévue par Fischer : on lui attribua une formule du type quinone-imine. Le dérivé correspondant de la « fuchsine nouvelle », plus soluble dans l'éther que dans l'eau, avait déjà été entrevu par Homolka (1).

Ce fut l'apogée de la théorie quinonique qui triompha si longtemps qu'elle figure encore aujourd'hui dans la plupart des traités classiques (10, 11).

L'étude expérimentale très approfondie des sels de dérivés du triphénylcarbinol, entreprise par Baeyer et Villiger, devait néanmoins faire bientôt ressortir les défauts de telles représentations.

Ils parvinrent, en diluant les solutions acéto-sulfuriques de carbinols, au moyen de la quantité d'alcool strictement suffisante pour les décolorer, à classer ces composés par ordre de basicité dont ils étudièrent les accroissements réguliers par introduction de 1, 2, 3 groupements CH^3O — ou CH^3 —, surtout actifs en position para. Ils mirent ainsi en évidence l'identité du rôle joué par les trois noyaux (Voir aussi : 12, 13) Ils notèrent :

1° Que les sulfates de dérivés méthoxylés n'ont aucune tendance à éliminer du sulfate de méthyle, comme la formule quinoloïque le laisserait supposer ;

2° Que, par action de l'eau, le chlorure de *p.p'.p''*.triiodo-

(1) Pour la critique des travaux antérieurs à 1905, on consultera avec profit l'exposé très complet de A. Wahl (9).

triphénylméthyle et le bromure de $p.p'.p''$.trichloro-triphénylméthyle ne fournissent respectivement que de l'acide chlorhydrique et de l'acide bromhydrique purs. Par contre M. Gomberg et L. H. Cone (14) observèrent peu après un cas de permutation d'halogènes (chlorure de $p.p'.p''$.tribromo-triphénylméthyle en solution dans l'anhydride sulfureux liquide). Tschitschibabin (15) constata, comme Baeyer, que le fait n'était pas général. Schlenk et Marcus (16) ont montré qu'une telle permutation ne prouve pas l'identité de positions du chlore et d'un des bromes admise par les partisans de la formule quinoloïque, mais indique simplement une certaine mobilité d'un des atomes de brome; ce phénomène serait comparable à la transposition observée par Hantzsch (17) pour le chlorure de tribromo 2.4.6.-benzène-diazonium qui, à froid, en solution alcoolique et même à l'état solide, se transforme rapidement en bromure de chloro 4.-dibromo 2.6.-benzène-diazonium;

3° Comme l'a fait remarquer Baeyer, on ne peut déceler entre les sels colorés et les carbinols incolores, la différence de caractère oxydant ou réducteur que fait prévoir une représentation quinonique;

4° Les quinols étant incolores, il n'y a pas lieu de chercher à rendre compte de colorations par des formules quinoloïques.

Le retour à la représentation imaginée par Rosenstiehl paraissait donc s'imposer. Mais Baeyer avait aussi observé la coloration intense, presque identique à celle de la fuchsine, du sulfate de $p.p'.p''$.triiodo-triphénylcarbinol moins basique pourtant que le triphénylcarbinol non substitué lui-même. Seule dépend donc directement de la basicité la stabilité du colorant, à l'exclusion de la teinte et de l'intensité de coloration. L'existence même de sels colorés de $p.p'.p''$.triiodo- ou trichloro-triphénylcarbinol apportait un démenti formel à la théorie primitive de l'opposition de fonctions, si proche cependant des idées les plus modernes sur le problème du triphénylméthane. Baeyer eut l'intuition que la difficulté pouvait être tranchée par introduction d'une *valence carbonium* qui permit de distinguer du carbinol et de ses éthers incolores les composés colorés comparables, par leurs propriétés salines, aux sels d'ammonium et de phos-

phonium. Il appela *halochromie* cette apparition de couleur par simple action d'une molécule minérale, sans intervention d'un chromophore tel que le groupe quinonique, phénomène également étudié par Villiger et lui dans le cas de certaines cétones comme la dibenzylidène-acétone.

En 1893, Miolati (18) avait déjà, par étude de la conductibilité des solutions aqueuses, mis en évidence la nature saline des colorants aminés. Hantzsch et Osswald (19) avaient suivi le passage du colorant à la base, au cyanure, au sulfite incolores; dans les deux premiers cas, ils avaient pu observer le parallélisme entre la décoloration et la diminution tant de conductibilité que de solubilité. En ce qui concerne les dérivés colorés de carbinols non aminés, les recherches physico-chimiques de Schlenk et Herzenstein (20), de Meyer et Wieland (21), de P. Walden (22), de F. Straus (23), de A. Hantzsch (24), de H. Lund (25), de K. Ziegler et W. Mathes (26), par conductibilité dans des solvants appropriés, par électrolyse, cryoscopie, spectroscopie, colorimétrie, montrèrent qu'ici encore on a affaire à de véritables électrolytes. *La valence carbonium de Baeyer s'identifie donc avec la valence électrolytique.* Comme l'a nettement affirmé W. Dilthey (27), on est en présence de composés hétéropolaires du carbone: la partie organique de la molécule porte une charge, tantôt positive, tantôt négative (16,28), suivant l'ion antagoniste.

Pour fixer la constitution de ces ions complexes du carbone, il n'y avait plus qu'à tenter la préparation de carbinols halochromes, dans des cas où toute représentation quinonique était impossible.

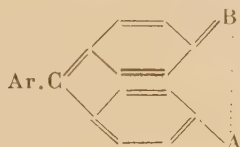
Particulièrement intéressante est l'halochromie des γ glycols découverte par Dupont (29), étudiée aussi par Zalkind (30). On n'a pu réaliser la synthèse du tricyclohexylcarbinol. A. Tschitschibabin (30), W. Schlenk et R. Ochs (31), S. Skraup et L. Freundlich (13), K. Hess et H. Weltzien (32) montrèrent que

le but poursuivi était atteint avec le tristyryl-, le trithiényl-, le triisobutyl- et le triphényléthiényl-carbinols.

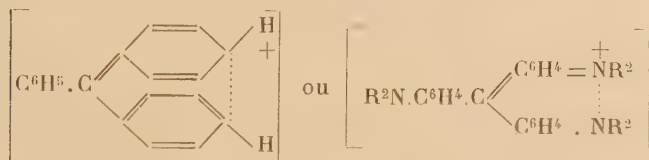
Mais l'existence de certains de ces alcools fort instables fut mise en doute par la suite, et on parvint dans d'autres cas à trouver la transposition cherchée dans un jeu de formules et d'analogies souvent subtil (33).

Cependant, un peu par raison de simplicité. l'école de Fierz (34) avait adopté des formules inspirées par la représentation de Werner, sans assigner à la charge positive de place définie dans la molécule. On vit paraître le premier traité de matières colorantes qui ne fit point appel aux schémas quinoniques (35). Le nouveau mode d'écriture fait ressortir, plutôt que des analogies optiques avec la quinone — contestables d'ailleurs, comme l'a fait remarquer Lifschitz (36) — la ressemblance fondamentale qui existe entre les propriétés chimiques des colorants et celles de certains cations métalliques; les colorants du groupe du triphénylméthane fournissent en effet de nombreux sels doubles, des dérivés d'addition avec l'acide chlorhydrique, l'eau, l'ammoniac (37, 3, 38, etc...).

Au contraire, A. Hantzsch et ses élèves (39, 40), après avoir apporté une contribution considérable à la démonstration du caractère ionique de beaucoup de combinaisons colorées (19, 24), tiennent le noyau quinonique comme indispensable pour rendre compte de la coloration. Ils placent aujourd'hui la charge positive sur un des azotes, ce qui leur permet de maintenir, dans le cas des dérivés du triphénylméthane, l'hypothèse des pseudo-bases de Hantzsch sous la forme traditionnelle qui n'admet pas une simple isomérisie de valence, mais une véritable transposition dans le passage d'un isomère à un autre dont l'absorption est différente. Hantzsch et Burawoy font intervenir deux noyaux, l'un quinonique, l'autre benzénique :



c'est-à-dire, par exemple :



On retrouve donc dans leur manière de voir l'idée essentielle de la théorie méridinoïde de Willstaetter et Piccard (41) qui mettait en relief les analogies avec les quinhydrone.

Actuellement en butte à de nombreuses critiques (W. Diltthey, Petrenko-Kritschenko, 42), leurs conceptions reposent sur les bases expérimentales suivantes :

1° Comme l'avait déjà fait remarquer Baeyer, deux groupements aminés en *para* sont nécessaires pour qu'on ait une vraie matière colorante ;

2° Le troisième groupement aminé ou nitré n'a qu'une action faible et même souvent hypsochrome ;

3° Il existe une ressemblance de spectres manifeste entre la fuchsine et l'aminoazobenzène.

D'où la théorie du *quinoïde conjugué* de Burawoy (40) : l'absorption de tous ces colorants ne serait pas due, à proprement parler, au noyau quinonique, mais au *système de doubles liaisons conjuguées* qu'une telle représentation permet de mettre en évidence, dans le cas des dérivés de triarylméthane. Tout se ramènerait à l'apparition de chromophores spéciaux, dits chromophores K, du type :



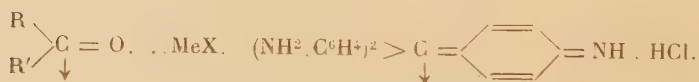
A pouvant être l'un des groupements : R, OR, SR, NR², O⁻ ; et B pouvant être l'un des groupements : CR², NR, O, S, NR²⁺, SR⁺, OR⁺.

Les bandes correspondantes se déplacent dans tous les cas vers le rouge si le nombre *n* de doubles liaisons conjuguées augmente, et si on remplace le groupement terminal A par un grou-

pement de caractère positif plus accentué, ou B par un groupement plus négatif.

Il est ainsi possible de coordonner, sans trop de complications, de très nombreux déplacements du maximum de bandes d'absorption, tout en tenant compte des premiers résultats des recherches optiques et photochimiques de J. Lifschitz (36). L'existence de véritables sels de carbonium incolores, prévue par Lifschitz, paraît douteuse. Il n'est pas prouvé que la formation de polymères, de solvates, de cations plus complexes enfin, soit une condition nécessaire de la couleur.

Alors que les travaux de Hantzsch (24) ont étendu la théorie des ions aux combinaisons halochromes des cétones en milieu acide, P. Pfeiffer (44) explique tous les cas d'halochromie par des changements dans les relations d'affinité, d'après les schémas suivants :



La fixation d'une molécule minérale sur la valence partielle d'un oxygène, d'un azote, d'un carbone, entraînerait « une certaine désaturation de l'atome de carbone qui lui est directement uni par double liaison ou par noyau quinonique, c'est-à-dire le relâchement d'un électron de valence et par suite le déplacement de l'absorption vers le rouge ».

Rappelons que, dans ce mémoire, sera suivie la voie ouverte successivement par Rosenstiehl, Baeyer, Fierz, Dilthey, ... Toute représentation quinonique sera délibérément abandonnée. Sous réserve de quelques retouches ultérieures, on adoptera l'hypothèse, à la fois simple et suggestive, de l'ion *carbonium coloré*, qui se rattache directement à la possibilité de valence variable et d'ionisation du carbone. Cette conception, récemment élargie par G. Urbain (45) en une vaste synthèse englobant toute la chimie, permet de rendre compte non seulement, comme on le verra, des faits qui vont être exposés, mais aussi de tous les résultats positifs des travaux antérieurs.

CHAPITRE II

LA RÉACTION DE SCHIFF. APPLICATIONS ANALYTIQUES

De 1865 à 1867, Schiff (46) étudia la condensation avec élimination d'eau des aldéhydes sur les amides et les amines. Il obtint avec l'urée « des corps très condensés » ; des produits neutres avec les amines grasses, faiblement basiques en série aromatique. Les plus simples sont aujourd'hui appelés « bases de Schiff ».



Il fit réagir des monoamines, une diamine, une triamine de constitution alors inconnue : la fuchsine ; et vit que les colorants violet et bleu découverts par Lauth se forment non par réduction, mais par condensation d'une molécule d'aldéhyde avec une de fuchsine dans le premier cas, de trois molécules d'aldéhyde avec deux de fuchsine dans le second. En insistant, il obtint des « produits de décomposition » (?) jaunes.

On connaissait déjà les composés bisulfoniques des aldéhydes, découverts en 1853 par Bertagnini (47), et Schiff fit au cours de ces recherches une observation bien curieuse : il constata que l'acide sulfureux facilitait considérablement l'action lente des aldéhydes aromatiques ou de faible poids moléculaire, et qu'après formation de produits d'addition intermédiaires plus ou moins fragiles, renfermant du soufre, on obtenait en solution aqueuse le plus souvent encore la base de Schiff. La solution concentrée de fuchsine, décolorée par le gaz sulfureux, se recolorait, après addition d'aldé-

hyde, en rouge de plus en plus violacé, et paraissait donner immédiatement par précipitation le produit de condensation violet, déjà préparé par action directe de l'aldéhyde sur la fuchsine neutre ou en présence d'un autre acide.

En 1880, V. Meyer (48) fait savoir qu'il résulte de recherches inédites de Caro, qu'en solution diluée, cette dernière réaction peut servir à déceler des traces d'aldéhydes. On a alors non pas un précipité mais une coloration.

A partir de ce moment, de nombreux travaux sont faits pour préciser les applications à l'analyse organique fonctionnelle de la réaction dite de Schiff. Tjemann (49) la croit commune aux aldéhydes et aux cétones. J. G. Schmidt (50, 48) signale la nécessité d'opérer à froid, note l'activité du chloral anhydre, la passivité des sucres et de l'hydrate de chloral; il conclut que la réaction est générale pour les aldéhydes, mais a lieu aussi avec quelques composés voisins en série grasse, ce qui a depuis été reconnu faux pour les alcools purs. De plus, les recherches précises de Villiers et Fayolle (55) montrèrent, en 1894, que l'acétone agit surtout par ses impuretés et qu'en l'absence d'acides forts, les aldoses ont une action lente mais nette alors que les cétooses purifiés n'en ont aucune.

En 1923, K. Josephson (91) observe que le gaz sulfureux ne décolore pas complètement la fuchsine dans un milieu tamponné par des phosphates ou des acétates; il rapproche de cette action des mélanges tampons la recoloration par les sucres, par les albuminoïdes, par les acides aminés, et conclut à la nécessité pour déceler les aldéhydes, d'un réactif de pH inférieur à 3 mais pas trop faible, sinon la réaction ne serait sensible que pour le formol.

Les auteurs sont à peu près unanimes à affirmer qu'un excès de gaz sulfureux diminue la sensibilité, mais jugent souvent avantageux d'ajouter de l'acide chlorhydrique ou sulfurique au réactif pour en éviter la recoloration spontanée (Voir par ex. 94, 98). H. Bornträger (54) critiqua violemment un réactif « qui se colore à l'air, par n'importe quel oxydant, et même sous l'influence de l'eau de source! » Les chimistes les plus divers (59, 72, 76, 88, 95, 98) sont cependant en grande majorité d'accord pour considérer la réaction de Schiff comme un critère sûr et sensible de la fonction aldéhyde.

Mais on a voulu faire mieux.

1^o On est parvenu en premier lieu à remplacer la fuchsine par la diazofuchsine ou par certains colorants voisins (52, 56, 58, 60 et surtout 63); on a pris, comme agent de décoloration, l'acide hydrosulfureux (63), l'acide thiosulfurique (89), la lumière (65), le magnésium (71)... Mais tout cela ne présente guère d'avantages pratiques

Plus intéressant est l'emploi en bactériologie d'une gélose nutritive, additionnée de fuchsine décolorée par le sulfite neutre de sodium, pour déceler les colibacilles qui seuls rougissent ce milieu de culture imaginé par Endo (68, 86).

2^o Il a été nécessaire d'étendre la réaction de Schiff plus ou moins modifiée à la recherche et au dosage colorimétrique des aldéhydes dans des milieux autres que l'eau.

M. François (64) y parvint pour l'éther; M. K. Chace (73) essaya de mettre au point un dosage du citral dans les essences naturelles, malgré la lente mais indubitable action sur le réactif de nombreux composés non saturés comme l'essence de térébenthine, l'acide oléique, l'oxyde de mésityle, la carvone (46, 52, 69). Pour la critique des résultats de la méthode de Chace, voir 74, 75.

Dans l'alcool, grâce à une mise au point très précise (Gayon 51; E. Molher 53; Paul 56), le dosage colorimétrique des aldéhydes en présence de « rosaniline bisulfite » est devenu la méthode des laboratoires officiels (98), bien que l'intensité de la coloration ne soit pas proportionnelle à la concentration de la substance à doser (53) et varie considérablement, à concentration moléculaire égale, avec la nature des aldéhydes présents (92, 98). D'où la nécessité d'opérer dans des conditions strictement définies (98), ou par comparaison avec une liqueur type (78), ce qui exige de l'alcool éthylique rigoureusement débarrassé d'éthanal (100).

3^o On a voulu utiliser dans un but analytique les particularités de comportement de quelques aldéhydes.

Denigès constata que seul le formol fournit une coloration stable, que seul il recolore en rouge-violet un réactif très acide (77); dans les mêmes conditions l'acroléine donne, d'après M. François et E. Boismenu, une coloration verte qui vire au bleu en milieu neutre (83. Voir aussi 97). Au cours d'une étude sur « la recherche et le dosage de la glycérine libre et

combinée », ces auteurs employèrent à froid et à chaud le réactif de Schiff additionné d'alcool, d'acide sulfurique concentré et parvinrent à distinguer l'acroléine, le formol, l'éthanal.

Enfin, comme le vit Denigès (81), le réactif de Schiff, et, plus simplement, la fuchsine en milieu très acide, permettent de doser colorimétriquement le chlore et le brome libres (Avec le chlore, teinte jaune; avec le brome, colorant rouge-violet, soluble dans le chloroforme, présentant un maximum d'absorption vers $5800 \text{ \AA}$). G. Scheuing et O. Schaaff (90) étudièrent en 1923 cette action du brome sur la fuchsine, entrevue par Caro et Graebe, retrouvée par Denigès, puis par Guareschi; ils conclurent à la formation immédiate d'un dérivé non décolorable par le gaz sulfureux ou par les acides forts, hexabromé pour la para-fuchsine et vraisemblablement tétrabromé pour la fuchsine dont le groupement méthyle gênerait la substitution dans un des noyaux.

CHAPITRE III

TENTATIVES D'EXPLICATION DE LA RÉACTION DE SCHIFF

Pendant longtemps le mécanisme de la recoloration par les aldéhydes n'avait préoccupé personne. On paraissait oublier les travaux de Schiff et l'origine historique de la réaction pour admettre implicitement une simple régénération de fuchsine.

En 1896, G. Urbain (57) réfute cette idée, précise en quelques mots les modalités de la réaction, note l'influence de l'acide chlorhydrique qui fait virer au bleu le réactif recoloré et fournit avec la fuchsine une solution incolore. Par addition d'aldéhyde, cette dernière prend du jour au lendemain la même teinte bleue intense : il y a donc formation entre l'aldéhyde et la rosaniline d'un *produit de condensation* que le gaz sulfureux ne décolore pas.

La recoloration par le formol. — Un brevet pris l'année suivante par M. Prud'homme (62) nous apprend qu'avec le formol le produit de recoloration, stable et très soluble, plus violet que la fuchsine, ne colore plus le coton mordancé, mais teint la laine très bien en bain acide, mal en bain neutre : on a donc une « matière colorante acide ». Dans le même ordre d'idées, M. François (85) met en évidence en 1916 la réversibilité de la réaction de décoloration, observe la différence de stabilité des couleurs régénérées sous l'influence de divers aldéhydes et montre que le produit de condensation que donne le formol avec le réactif, seul assez stable, sinon pour être isolé, tout au moins pour se prêter à une étude en solution, possède toutes les propriétés d'un

colorant de la classe II du tableau analytique de Rota : il s'agit donc d'un dérivé *sulfoné*, contenant la chaîne carbonée de l'aldéhyde.

Plus précises encore sont les conclusions que Damianovitch (80) avaient tirées en 1909 d'une étude expérimentale de l'action du formol sur le réactif, entreprise en vue d'apporter un argument à la théorie de l'opposition de fonctions. Il découvrit que le produit de la recoloration partageait avec la plupart des colorants acides la propriété de précipiter la fuchsine de sa solution aqueuse. On comprend ainsi pourquoi, lorsqu'on cherche à conserver longtemps ou à isoler de leur eau-mère les couleurs régénérées, la décomposition partielle qu'elles subissent les transforme en substances insolubles dans l'eau froide. Le précipité, soluble dans l'alcool, se redissout aussi dans l'eau bouillante, à la faveur d'une dissociation partielle facile à mettre en évidence par l'action du gaz sulfureux, par les propriétés tinctoriales mixtes et par le spectre de la solution.

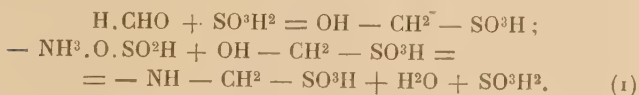
Seyewetz avait montré (*Thèse*. Lyon, 1900) qu'un groupement *sulfo* précipite régulièrement une molécule de fuchsine. Après avoir vérifié ce fait dans le cas du « violet S », Damianovitch a effectué un véritable titrage à l'aide de la solution même de fuchsine qui avait servi à préparer le réactif. Il parvint à déterminer le nombre de molécules monobasiques précipitées par une seule molécule du colorant acide de composition inconnue. Le résultat de l'analyse volumétrique a été recoupé par pesée du précipité sec, par dosage de l'acide chlorhydrique éliminé, par examen spectroscopique des solutions. Il fut ainsi possible de caractériser deux combinaisons définies :

1° De préférence en solution concentrée, en présence d'un excès d'acide sulfureux et de méthanal, on obtient tout d'abord un pourcentage plus ou moins élevé de dérivé tétrasulfoné, très instable au-dessus de 30°, présentant un maximum d'absorption vers $5\ 860\ \text{\AA}$;

2° Après 24 heures à froid, ou 1 heure à 80°, il ne reste plus que du dérivé trisulfoné (Max. d'abs. : 5 670 Å), dont l'absorption se maintient quantitativement constante durant plusieurs jours à la température ordinaire.

Damianovich vit dans la stabilité particulière du dérivé trisubstitué un argument en faveur de la formule de Rosens-
tiehl où les trois fonctions amine jouent le même rôle.

La recoloration était due pour les uns à l'enlèvement du gaz sulfureux par l'aldéhyde, pour les autres à la formation de combinaisons moléculaires, de produits de condensation mal définis (19, 85) ou à la fixation de groupements lourds sur les fonctions amine (82); Damianovich estima qu'elle devait être attribuée au remplacement des trois fonctions salines « sulfite d'amine » par les groupements — NH — CH² — SO³H, positifs à cause du CH² intercalaire. On aurait les réactions suivantes :



Ce mécanisme ne peut résister à une observation et à une critique attentives ; il semble surtout bien difficile de placer un quatrième groupement sur le carbone central de la combinaison colorée comme paraît le vouloir Damianovich. Nous verrons cependant, dans le cours de ce travail, que ce sont des formules de constitution très voisines de celles-là qui rendent le mieux compte des propriétés observées, non seulement pour le dérivé du formol, mais pour ceux de tous les aldéhydes.

Recherches cinétiques. — C'est en 1900 seulement que parut une étude systématique, par Hantzsch et Osswald (19) du phénomène de décoloration par le gaz sulfureux de la fuchsine et des colorants analogues. Ils mirent en évidence la formation d'un acide leucosulfonique amphotère, faiblement coloré en jaune, peu soluble dans l'eau froide, très

soluble dans l'eau sulfureuse pour reconstituer le réactif, décomposable en solution par la potasse ou par une élévation de température ; ils parvinrent à isoler un chlorhydrate hydraté :



Hantzsch et son collaborateur montrèrent l'identité du mécanisme de décoloration par le gaz sulfureux et par les cyanures ou par les bases dont l'action s'accompagne d'une diminution de conductibilité. L'étude cinétique fut reprise par Gerlinger (67), W. J. Muller (79), H. C. Biddle et C. W. Porter (84) ; il ressort de leurs recherches, et des polémiques qui les accompagnèrent, que l'ordre *deux* ne peut être mis en évidence, dans la réaction de décoloration par les alcalis, que si l'on évite un excès du deuxième constituant. Toutes ces réactions sont réversibles, et un abaissement de température favorise la forme incolore (84, 93). Biddle et Porter ont complété l'étude au colorimètre de l'action des acides, entreprise par N. V. Sidgwick (108) ; ils examinèrent aussi la réaction de Schiff et renoncèrent à interpréter leurs résultats très complexes.

Etudes chimiques systématiques. — A un troisième type appartiennent les travaux de Dürschnabel et Weil (70), de 1905, sur les acides leucosulfoniques et leurs dérivés, repris et complétés en 1921 par Wieland et Scheuing (87), qui examinèrent ensuite l'action des aldéhydes. Ils essayèrent de résoudre le problème de la réaction de Schiff par la méthode classique d'isolement des composés formés, ou tout au moins de corps intermédiaires ou analogues. Les recherches de Wieland et Scheuing portèrent sur l'action de l'éthanal ; elles aboutirent à une interprétation toute différente de celle de Damianovich dont ils paraissent d'ailleurs avoir ignoré les travaux.

Wieland et Scheuing découvrirent que dans les acides leucosulfoniques dérivés de divers colorants du groupe du

triphénylméthane, le gaz sulfureux est dissimulé vis-à-vis de l'action oxydante de l'iode, ce qui leur a fourni une méthode de comparaison de la stabilité de ces composés ; cette stabilité est à peu près la même pour le dérivé de la fuchsine et celui de la parafuchsine, de plus en plus faible lorsqu'on passe de la fuchsine au violet de Doebner, au violet hexaméthylé, et enfin au vert malachite pour lequel la préparation ne se fait bien qu'en milieu éthéré. La solidité de la liaison du groupe — SO^3H est accrue pour les sels d'acides forts.

Le sel coloré, appelé sulfite neutre par Dürschnabel et Weil, est en réalité un parafuchsine-leucosulfonate de parafuchsine ; on peut l'obtenir par chauffage du réactif en vase ouvert et le décomposer au moyen d'acide chlorhydrique. On est parvenu à confirmer la structure de ce composé en préparant, par action des sels de sodium des acides leucosulfoniques sur les colorants basiques, des sels mixtes du même type, tels que le fuchsine-leucosulfonate de violet cristallisé ou le vert malachite-leucosulfonate de parafuchsine.

Wieland et Scheuing virent aussi qu'en l'absence d'un excès de gaz sulfureux, les aldéhydes sont sans action sur une solution chlorhydrique d'acide leucosulfonique de la fuchsine. Mais, contrairement à ce qu'avait supposé Damjanovich pour le formol, seul l'éthanal libre agit sur le réactif et non l'acide acétaldéhyde-sulfureux ; le produit de la recoloration est au contraire instable dans son eau-mère sulfureuse et y régénère bientôt le réactif.

Ils notèrent que l'acide leucosulfonique correspondant à la fuchsine est plus soluble dans l'acide sulfureux que celui du vert malachite ; ce dernier colorant, complètement substitué à l'azote, est cependant plus basique vis-à-vis de l'acide chlorhydrique. De plus le gaz sulfureux est difficile à chasser totalement de la solution jaune obtenue à partir des dérivés renfermant des groupements aminés primaires : d'où l'idée de la formation aux azotes primaires de groupements aminosulfoniques — $\text{NH} - \text{SO}^3\text{H}$, trop facilement

décomposables pour résister à l'iode, et sur lesquels agiraient deux molécules d'aldéhyde par molécule de fuchsine pour donner un produit soluble violet, résistant à la décoloration, lui-même très hydrolysé en solution et impossible à isoler, de formule :



En traitant la fuchsine par une molécule d'acide sulfureux et une molécule d'éthanal, ils parvinrent à préparer à l'état solide un composé de même formule brute que le dérivé monosubstitué, à peine basique, très peu soluble, tout à fait stable vis-à-vis du carbonate de sodium en solution diluée, encore décolorable par le gaz sulfureux. Cette décoloration est nettement plus difficile pour le dérivé du violet de Doebner correspondant.

Aussi bien pour la fuchsine que pour le violet, au moins une des fonctions amines n'est pas substituée dans les produits de recoloration mis en évidence, ce qui fut considéré comme un argument en faveur de la théorie quinonique.

Enfin en 1927, J. B. Shoesmith, C. E. Sosson, A. C. Hetherington (93) montrèrent que les précipités jaunes et rouges, déjà observés par Schmidt (50) et par Béla von Bittó (61) dans l'action sur le réactif de certains aldéhydes aromatiques ou non saturés, sont dus à la transformation, en l'absence d'un excès suffisant de gaz sulfureux, de toutes les fonctions amine en *sulfite de bases du Schiff hydratées*. Les précipités jaunes, plus instables encore que les rouges de composition sensiblement identique, ont, dans une expérience avec l'aldéhyde 2.4.dioxybenzoïque, restitué à 2 o/o près tout l'aldéhyde exigé par la formule :



Ils deviennent vert foncé par perte de tout leur acide sulfureux à l'air ou au contact d'une solution diluée de bicarbonate de sodium, et virent à nouveau au jaune par action simultanée de l'eau et du gaz sulfureux.

Des composés analogues ont été obtenus avec les colorants et avec les leucobases mono-, di- et tri- aminés.

Les auteurs donnent une liste d'aldéhydes aberrants. Fournissent avec le réactif des précipités rouges, puis jaunes en présence de quantités décroissantes d'acide sulfureux : l'indol 3-aldéhyde ; l'aldéhyde cinnamique, la furfuracroléine et le furfurcrotonaldéhyde (50) ; les oxy-aldéhydes en ortho et para. Tous les autres dérivés de substitution du benzaldéhyde et du naphthal-déhyde présentent au contraire une réaction normale. Sont toutefois sans action sur le réactif : le thioacétaldéhyde, le 2.4.diméthoxybenzaldéhyde et le 2.méthoxy 1.naphtaldéhyde, alors que la 2.4.dioxyacétophénone et la 2.4.2'.4'.tétraoxybenzophénone donnent lentement la coloration violette caractéristique.

RÉSUMÉ

D'après la littérature, trois types de réactions essentiellement différents seraient donc à évoquer dans l'action des aldéhydes sur la fuchsine en présence d'acide sulfureux :

1° Pour le formol, il y aurait élimination d'eau entre un oxhydrile de l'acide oxyméthanesulfonique et un hydrogène de chacune des trois fonctions amines de la fuchsine (formule 1, p. 19), avec conservation du groupement sulfonique et départ de l'acide sulfureux fixé à l'amine ;

2° Dans la grande majorité des cas, tout se ramènerait à la semi-estérification de molécules d'hydrate d'aldéhyde par des groupements aminosulfiniques, à raison de deux par molécule de fuchsine (formule 2, p. 22) ;

3° Certains aldéhydes aromatiques pourraient se condenser directement sur les trois fonctions amine et donneraient avec l'acide sulfureux un sel de la très faible base de Schiff ainsi obtenue (formule 3, p. 22).

Les deux dernières interprétations peuvent correspondre à l'action des mêmes aldéhydes, mais dans des conditions nettement différentes : elles ne sont donc nullement incompatibles entre elles. Par contre les analogies étroites qu'on observe immédiatement entre les produits de la recoloration par le formol et par les autres termes de la série ne rendaient guère vraisemblables de grandes différences de structure.

En admettant même que la validité des trois mécanismes ait été établie dans leurs domaines respectifs, il était nécessaire de mettre en relief la cause de cette diversité ; de préciser, par une connaissance plus large de l'action des aldéhydes sur les amines et sur leurs sulfites, l'influence du milieu physique et de la constitution des produits en présence ; de rattacher surtout la recoloration observée à des faits physico-chimiques d'ordre général, ce qui exigeait un examen préalable de l'ensemble des travaux sur les dérivés du triphénylméthane.

Mais on ne pouvait espérer se faire une idée claire de la question sans reprendre systématiquement l'étude expérimentale de quelques points encore litigieux.

DEUXIÈME PARTIE

RECHERCHES OPTIQUES

Ce premier travail comprend essentiellement :

1^o Une étude de l'absorption du visible par le réactif recoloré, reposant sur l'emploi du spectrographe et du microphotomètre enregistreur ;

2^o Une étude cinétique de la réaction de Schiff dans des conditions bien définies où les recherches spectrographiques précédentes ont indiqué la formation d'un composé coloré unique. L'emploi direct d'une cellule photo-électrique convenablement choisie permet alors de repérer l'absorption globale dans une région du visible et par suite d'évaluer très rapidement la concentration du complexe mauve.

Avant d'entreprendre les observations physico-chimiques, il était nécessaire de bien définir le milieu de la réaction et pour cela d'en déterminer les constituants vrais, en opérant sur des corps purs.

CHAPITRE PREMIER

DÉTERMINATION PRÉALABLE DES CONSTITUANTS DE LA RÉACTION

Fuchsine. — De la fuchsine de diverses provenances a d'abord été utilisée : à concentration moléculaire égale, la plupart des solutions de ce colorant, si difficile à bien purifier, étaient moins absorbantes que celle du chlorhydrate de pararosanine pure ⁽¹⁾. Après vérification de l'identité de comportement qualitatif de la rosaniline et de la pararosanine, je n'ai plus employé que ce dernier produit pour toute l'étude spectrographique. Les recherches exigeant un poids plus considérable de matière première ont été effectuées sur de récents échantillons de rosaniline R. A. L., de qualité satisfaisante.

Autres colorants. — On pouvait espérer se faire une idée du rôle du colorant en étudiant l'influence de sa constitution sur la réaction de Schiff. D'où la nécessité de préparer à l'état pur certains dérivés simples du triphénylméthane, introuvables dans le commerce.

Triphénylcarbinol. — Synthèse à partir du benzoate d'éthyle et du bromure de phénylmagnésium.

⁽¹⁾ Je tiens à remercier M. le professeur Auger pour ses colorants du groupe du triphénylméthane, et M. le professeur Wahl qui a aimablement consenti à ce que son assistant, M. Ringeissen, me donnât 4 g. de la pararosanine absolument pure, préparée par Rosentheil au laboratoire de chimie tinctoriale du Conservatoire National des Arts et Métiers.

La « Société pour l'Importation des Matières Colorantes » a bien voulu mettre à ma disposition des échantillons particulièrement propres de tous les colorants commerciaux susceptibles de faciliter ce travail ; je lui en suis très reconnaissant.

Paraaminotriphénylcarbinol. — Méthode de Baeyer (*Ber.*, 37, 597) : action de l'aldéhyde paranitrobenzoïque sur le benzène en milieu sulfurique à froid ; réduction du groupement nitré en aminé par l'étain et l'acide chlorhydrique ; passage du méthane au carbinol par oxydation chromique du dérivé acétylé à l'amine, en solution acétique.

Dérivés triaminés dissymétriques ou diaminés. — Par la méthode classique de condensation d'une molécule d'aldéhyde aromatique avec deux molécules d'amine (101), j'ai préparé les leucobases suivantes : *p.p'*.aminotriphénylméthane, *p.p'*.méthylaminotriphénylméthane (le dérivé diacétylé n'a pu être obtenu cristallisé), *p.p'*.diméthylaminotriphénylméthane, *p.p'*.diméthylamino *p''*.nitrotriphénylméthane, *p.p'*.diméthylamino *p''*.aminotriphénylméthane (par réduction du précédent), *p.p'*.amino *v''*.diméthylaminotriphénylméthane (non purifié). Dans le cas des colorants renfermant des groupements aminés primaires et secondaires, ce ne sont pas les leucobases, mais leurs dérivés acétylés qui ont été oxydés ensuite par le bioxyde de plomb. Pour le *p.p'*.diaminotriphénylméthane, j'ai suivi les indications de Baeyer et Villiger (*Ber.*, 37, 2837) ; le colorant correspondant (violet de Doebner) a été purifié par transformation en picrate et en dérivé méthoxylé.

Hexaméthylpararosaniline. — Le procédé de Haller et Guyot (102) fournit facilement un produit très pur : on condense la diméthylaniline avec l'oxalate d'éthyle en présence d'une solution étherée de chlorure d'aluminium ; le *p.p'.p''*.diméthylaminotriphénylacétate d'éthyle ainsi obtenu est purifié par cristallisations dans l'alcool. Décomposé par l'acide sulfurique à 140°, il fournit de l'oxyde de carbone et du « violet cristallisé ».

Tous ces colorants sont plus ou moins aisément transformés en acides leucosulfoniques par les solutions aqueuses de gaz sulfureux mais, vis-à-vis de l'action ultérieure des aldéhydes, seul le comportement du violet de Doebner, qui renferme deux groupements aminés primaires, est comparable à celui de la fuchsine.

Eau. — De nombreux essais, effectués dans les conditions les plus diverses, ont montré que, *comme la décoloration de la fuchsine par le gaz sulfureux, la formation du*

complexe mauve de recoloration par les aldéhydes est une réaction essentiellement aqueuse.

J'ai toujours employé, pour la préparation et pour la dilution du réactif, de l'eau distillée de préférence récemment bouillie, l'eau ordinaire accélérant très nettement la destruction de la teinte caractéristique.

Acide chlorhydrique, acide sulfureux. — La pararosaniline est pratiquement insoluble dans l'eau en l'absence totale d'acide. Pour simplifier le plus possible le milieu, afin de mieux comprendre le rôle des constituants vraiment indispensables à la réaction de Schiff, j'ai réalisé directement la solubilisation par l'acide sulfureux dont un excès produisait la décoloration. Des traces d'acide chlorhydrique semblent cependant sans action; 1 ou 2 cm³ de solution saturée par litre atténuent la couleur jaune du réactif mais influent à peine sur l'intensité et moins encore sur la teinte de recoloration.

Il suffit de très petites quantités de gaz sulfureux pour provoquer en une douzaine d'heures une décoloration presque totale (par exemple 2 cm³ de solution aqueuse saturée à 25°, soit environ 0 g. 13 de SO₂, pour 0 g. 1 de pararosaniline dans un litre d'eau distillée).

Nous ne reviendrons pas ici sur la condensation lente des aldéhydes avec la fuchsine en l'absence d'acide sulfureux (¹).

Pas plus que l'eau, l'acide sulfureux ne paraît pouvoir être remplacé dans la réaction de Schiff proprement dite.

La potasse, l'acide cyanhydrique, l'ammoniaque décolorent la fuchsine, mais ne fournissent pas de matière colorante soluble par action consécutive des aldéhydes purs. L'acide carbonique fait passer la rosaniline en solution aqueuse, et ne la décolore pas. Tout comme l'acide chlorhydrique, les acides sélénieux,

(¹) J'ai montré ailleurs (99) que cette réaction, effectuée dans l'acide formique pur, permet de reconnaître immédiatement le formol et de distinguer les aldéhydes dont le groupement fonctionnel est fixé sur un carbone primaire, secondaire ou tertiaire.

arsénieux, phosphoreux et même hypophosphoreux ne décolorent qu'à doses massives et uniquement en fonction de leur acidité ; seul, à côté de l'acide thiosulfurique instable, l'acide hydrosulfureux se comporte comme l'acide sulfureux. L'action du produit de décoloration sur les aldéhydes n'est donc vraisemblablement due ni à l'acidité, ni au caractère réducteur des solutions aqueuses de gaz sulfureux.

Aldéhydes. — Tous les aldéhydes ont été soigneusement purifiés par distillation fractionnée, en général à partir de produits industriels provenant de la déshydrogénation catalytique d'alcools.

Le formol utilisé a été titré suivant la méthode de Seyewetz. Les solutions des autres aldéhydes, à 1/2 molécule par litre comme celle de formol, ont été faites par pesée directe : une petite ampoule en verre mince, renfermant un poids connu de produit volatil, était brisée dans un flacon bouché renfermant de l'eau distillée. Pour l'éthanal, le titre a été immédiatement vérifié, à 2 ou 3 o/o près, par la méthode de Seyewetz qui donne des résultats trop faibles avec les termes suivants (propanal : 86 o/o ; *n*.butanal : 88 o/o ; isobutanal : 79 o/o), beaucoup trop forts avec l'aldéhyde crotonique (149 o/o), nuls avec l'aldéhyde salicylique *n*/27.

Une solution de fuchsine, décolorée par la quantité strictement nécessaire de gaz sulfureux et abandonnée en vase ouvert, rougit peu à peu, à cause du départ d'une partie du gaz sulfureux dans l'atmosphère et de son oxydation au sein du liquide. On pouvait donc se demander jusqu'à quel point il était légitime, en effectuant la réaction à l'air libre, de voir dans l'aldéhyde l'unique agent de la recoloration rapide.

L'oxygène de l'air doit-il être considéré comme un constituant de la réaction de Schiff?

La décoloration réversible de la fuchsine par le gaz sulfureux présente à première vue certaines analogies avec la réduction des colorants de cuve, de l'indigo par exemple, en leucodérivés incolores. Il était donc possible d'interpréter ce phénomène par une simple réduction ; malgré l'isolement de l'acide fuchsine-

leucosulfonique et les travaux déjà mentionnés, l'idée d'une action oxydante de l'aldéhyde avec régénération de fuchsine continue toujours à être répandue. Vu le caractère nettement réducteur de la fonction aldéhyde, seul un phénomène catalytique pouvait être invoqué (transport d'oxygène par un peroxyde d'aldéhyde). En plus du rapprochement auquel il vient d'être fait allusion, quelques faits semblaient en faveur de cette théorie :

¹⁰ Tous les aldéhydes paraissaient à l'œil nu donner la même teinte, apparemment celle de la fuchsine régénérée ; et à cause des faibles traces nécessaires à la recoloration, il n'était pas possible d'admettre une fixation totale du gaz sulfureux du réactif.

²⁰ La vitesse de recoloration semblait beaucoup plus influencée par la quantité d'aldéhyde que ne l'était l'intensité finale de la teinte, d'où l'idée d'une catalyse.

³⁰ L'aldéhyde salicylique, et la plupart des aldéhydes aberrants indiqués par Shoesmith et ses collaborateurs, ne donnent pas la réaction de Schiff en solution aqueuse : ils ne s'oxydent pas non plus à l'air. Au contraire l'oxyde d'éthylène, l'essence de térébenthine peuvent remplacer les aldéhydes dans la recoloration de la fuchsine bisulfitée. Ce sont précisément des corps qui, comme ces derniers, effectuent parfois des transports d'oxygène à la faveur de peroxydes instables.

En cherchant à voir si un tel mécanisme intervenait ici, j'ai constaté, à l'aide d'un dispositif approprié, que la recoloration pouvait s'effectuer en l'absence totale d'oxygène libre.

Aussi bien dans l'apparition que dans la disparition progressive de la coloration, on n'a pu observer la moindre différence, en opérant soit à l'air libre, soit dans un courant d'azote ou de gaz carbonique purs avec un réactif préparé en atmosphère inerte (la solution de fuchsine et l'aldéhyde ayant été soumis chacun à une ébullition préalable de près d'une heure à l'abri de l'air, avec barbotage de gaz, dans l'appareil clos lui-même où devait s'effectuer l'essai).

De plus, à l'air libre, un antioxygène comme l'hydroquinone paraît n'avoir aucune influence nuisible.

Si l'oxyde d'éthylène agit, ce peut être à cause de sa facile isomérisation en éthanal. Quant à l'essence de térébenthine, elle donne lentement une coloration bleue qui se fait d'autant mieux

que le liquide est plus chargé en acide sulfureux. Le phénomène semble donc nettement différent de celui qui se produit avec les aldéhydes même insolubles, et exige peut-être d'abord la transformation d'un au moins des constituants de l'essence.

Enfin il n'y a pas lieu de songer à des produits d'oxydation du gaz sulfureux (polythionates) par la fuchsine : Wieland et Scheuing ont montré que la réaction était possible à partir d'acide fuchsine-leucosulfonique pur, d'eau sulfureuse et d'aldéhyde, et d'autre part, depuis le travail de Hantzsch et Osswald, toutes les recherches, citées dans l'avant-propos historique, ont prouvé que la décoloration n'est pas une action réductrice, mais une simple fixation réversible de gaz sulfureux, tout à fait comparable à la décoloration par les cyanures ou par les bases. La réduction d'une solution de fuchsine en leucobase est au contraire toujours incomplète en présence d'air et exige l'emploi d'agents extrêmement énergiques tels qu'un mélange d'hydro-sulfite et de poudre de zinc, ou de sulfure d'ammonium en tube scellé.

D'ailleurs une observation attentive montre que la teinte du réactif recoloré, assez variable avec les conditions de la réaction, est en général plus violette que celle de la fuchsine.

L'étude optique qui suit a permis de préciser que *non seulement l'oxygène de l'air n'intervient pas, mais que la réaction de Schiff est, à de très rares exceptions près, spécifique du groupement aldéhyde.*

CHAPITRE II

ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE

Jusqu'à présent, on avait surtout tenté d'élucider le mécanisme de la réaction de Schiff par voie chimique : on espérait isoler le complexe très fragile qui semble bien ne se former qu'en milieu ionisant aqueux. L'analyse spectrographique permet au contraire de suivre la naissance, l'évolution, l'évanouissement de tout ce qui colore l'eau-mère, sans apporter de perturbations, car l'expérience montre qu'aucune action photochimique n'intervient sensiblement pour les radiations utilisées, d'intensité et de fréquence relativement faibles.

Dispositif expérimental et méthode de travail. — Je n'insisterai pas ici sur le mode opératoire que j'ai déjà décrit (96) en détail, et qui a fait l'objet de diverses publications (103). J'ai employé un spectrographe pour le visible, des cuves de 2 à 15,8 mm. d'épaisseur. Les clichés présentaient une faible absorption, assez uniforme dans le violet et dans le très proche ultra-violet, une absorption nette et caractéristique entre 4 800 et 6 200 Å. C'est cette zone, occupant sur les plaques une largeur d'environ 4 cm., qui fut en totalité ou en partie (le plus souvent seulement jusqu'à 5 900 Å), enregistrée au microphotomètre à une échelle 6 fois plus grande (1). Les longueurs d'onde étaient repérées au moyen de spectres de l'arc au fer. L'ouverture de la fente atteignait 0 cm. 004 pour l'arc au fer, 0 cm. 007 pour les spectres d'absorption (poses de 30 secondes dans les deux cas). Les évaluations quantitatives, permettant de remonter de la

(1) Je remercie Mme Freymann qui a bien voulu faire ce travail délicat, et s'en est acquittée avec le plus grand soin.

courbe de noircissement de la plaque à la courbe d'absorption vraie, ont été faites en décalquant sur un même papier transparent quadrillé, les courbes obtenues avec des écrans laissant passer respectivement 1, 2, 3, 4, 8, 16 et 32 trente-deuxièmes de la lumière.

a) PREMIÈRES OBSERVATIONS EN MILIEU AQUEUX DILUÉ.

Réactifs. — La largeur des cuves m'a conduit à utiliser les réactifs de Schiff suivants :

Réactif I, chargé en SO^2 (environ 14 g./litre), par litre :

Pararosaniline 0 g. 025

Solution sulfureuse (saturée par barbotage

prolongé à 25°) 200 cm³

Réactif II, chargé en fuchsine, par litre :

Pararosaniline 0 g. 1

Solution sulfureuse 10 cm³

Réactif III, plus dilué, par litre :

Pararosaniline 0 g. 025

Solution sulfureuse 6 cm³

Réactif IV : comme III, mais 12 cm³ de solution sulfureuse au lieu de 6.

I, III, IV sont préparés à partir de II obtenu par pesée précise du colorant et décoloration lente (quelques heures). II et III conservent une légère teinte jaune.

Réactif V (pour l'étude des sucres) : comparable à II, mais 2 cm³ de solution sulfureuse au lieu de 10. Teinte rose très claire.

Toutes ces solutions ont été conservées en flacons bouchés à l'émeri et fréquemment refaites.

On a constaté d'abord l'identité des spectres de la fuchsine et de la parafuchsine, à l'intensité près, pour une acidité déterminée de la solution ; et vérifié que l'acide chlorhydrique déplace le maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, par exemple de 5 370 à 5 560 Å (fig. 1, courbes 0 et 3 ; bleuissement visible à l'œil). Une trace de gaz sulfureux, insuffisante pour décolorer, agit de même.

Après recoloration par un aldéhyde, on obtient, avec la fuchsine et la parafuchsine, des spectres encore identiques entre eux (courbes 1 et 2 ; bande étroite, max. d'abs. entre 5 600 et 5 700 Å), spectres nettement différents de ceux de la matière colorante primitive et de ceux de la fuchsine en solution aqueuse fraîchement saturée d'aldéhydes solubles (courbe 5 ; max. à 5 480 Å avec le formol). La modification est donc bien le fait de composés chimiques particuliers et non d'une altération de spectre par changement de solvant.

Réactif de Schiff recoloré			
par du formol		par du n. butanal	
λ	K_1C_1	λ	K_2C_2
4 875	0,25	4 875	0,24
5 060	0,515	4 920	0,33
5 280	0,73	5 050	0,50
5 375	0,83	5 150	0,62
5 510	1,00	5 300	0,74
5 675	1,15	5 360	0,78
5 800	1,00	5 400	0,83
5 850	0,73	5 560	1,00
		5 630	1,04
		5 650	1,03
		5 710	1,00
		5 825	0,66

Base de Schiff violette, dans l'alcool (courbe analogue dans l'acide chlorhydrique très dilué)		Fuchsine en présence de formol	
λ	K_4C_4	λ	K_5C_5
4 850	0,185	4 820	0,30
4 975	0,27	5 200	0,45
5 150	0,37	5 300	0,52
5 250	0,39	5 480	0,57
5 325	0,40	5 550	0,52
5 400	0,40	5 600	0,45
5 550	0,38	5 700	0,30
5 700	0,35	5 750	0,15
5 825	0,31		

Etude de l'apparition et de la disparition de la coloration. La substance à laquelle est due la recoloration est-elle un individu chimique unique ?

Après addition d'aldéhyde au réactif, il y a, le plus souvent, coloration, puis décoloration lente. Pour rendre ce second phénomène particulièrement net, j'ai eu recours à l'emploi du réactif I, chargé en SO^2 , qui redevient incolore 4 ou 5 heures après addition de 1 cm^3 d'éthanal $n/2$ dans 50 cm^3 .

Aux grandes dilutions indiquées, on a pour les coefficients d'absorption K_1 et K_2 , correspondant à deux longueurs d'ondes arbitraires (C et C' étant les concentrations à deux moments quelconques) :

$$\frac{K_1 C}{K_2 C} = \frac{K_1' C'}{K_2' C'} \quad \text{d'où :} \quad \frac{K_1}{K_2} = \frac{K_1'}{K_2'}$$

relation vérifiée à 1 ou 2 o/o près, ce qui est de l'ordre de grandeur des erreurs prévues si on tient compte notamment de la largeur du spot du microphotomètre et du grain de la plaque.

La courbe d'absorption reste identique à elle-même au cours du temps ; il n'y a dans ces conditions formation vraisemblable que d'un composé coloré unique, car l'hypothèse de plusieurs corps se formant et se détruisant avec une vitesse rigoureusement égale n'est guère plausible. Elle est par surcroît invérifiable.

Pour le formol, l'absorption n'atteint son intensité maxima qu'au bout de quelques heures. La coloration est stable (fig. II). Avec l'éthanal, le butanal, le propanal, l'isobutanal, il y a dégradation rapide, totale du jour au lendemain. Sous une épaisseur donnée, à concentrations de réactif et d'aldéhyde bien définies, l'intensité de la coloration suit en fonction du temps une courbe caractéristique, la même à peu près pour ces quatre aldéhydes. Toutefois on a l'impression que lorsqu'on passe de l'éthanal à l'isobutanal, la solution

Temps	KC (pour la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption Réactif I)		
	formol $n/100$	formol + éthanal $n/200$ $n/200$	n. butanal $n/100$
2 minutes	1,03		1,25
5 »	2,10		
6 »		2,74	1,52
10 »			1,54
15 »	3,14	2,65	
20 »			1,52
30 »	3,25		
40 »			1,46
50 »	3,35		
1 heure	3,37	2,60	1,34
2 heures	3,51	2,52	0,98
2 h. 40 min.			0,80
3 heures		2,30	0,68
3 h. 30 min.	3,70		
4 »			0,58
22 »		1,58	Incolore
50 »	3,86		

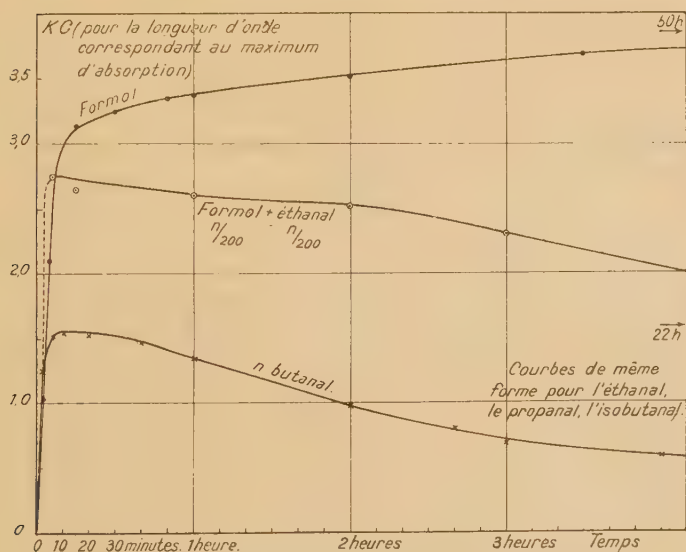


Fig. II. — Evolution des complexes colorés (aldéhyde $n/100$ dans le réactif I).

$n/2$ par pesée (surtout si on ne l'utilise pas aussitôt après l'avoir faite) renferme moins de substance active. Enfin l'aldéhyde isovalérique ne donne pas la réaction de Schiff en solution aqueuse saturée.

Un mélange de formol et d'éthanal fournit une courbe intermédiaire. Avec le réactif I, le lendemain, seule la coloration du dérivé du formol subsiste.

L'aldéhyde crotonique se comporte d'une façon très particulière : la coloration n'apparaît pas vite surtout en présence de peu d'acide sulfureux et se dégrade toujours avec une lenteur extrême.

Dans le cas des aldéhydes gras solubles donnant la réaction normale, la coloration atteint son maximum au bout de dix minutes environ pour les concentrations utilisées de fuchsine, d'aldéhyde, de gaz sulfureux. Cela correspond au moment où le complexe se fait et se détruit avec une égale vitesse.

Etude de la destruction du complexe.

En dehors du cas du formol où la coloration résiste longtemps à son eau-mère, on n'observe plus après quelques heures le spectre caractéristique : le complexe soluble disparaît totalement en un temps variable avec les concentrations des divers constituants.

a) Réactif pauvre en gaz sulfureux, sans excès d'aldéhyde :

Dans ce cas, il n'y a jamais de décoloration et la transformation est difficilement perceptible pour l'œil. Le spectre du complexe est remplacé par celui de la fuchsine. L'étude spectrophotométrique a montré que cette transformation était accélérée par la dilution, toutes les autres conditions étant identiques, ce qui semble indiquer un phénomène d'hydrolyse lente.

b) Réactif contenant un excès de gaz sulfureux :

Si l'excès est par trop grand, on a un réactif très acide et peu sensible du point de vue analytique : une faible quantité

d'aldéhyde ne fournit pas de coloration. C'est cependant le cas dans lequel on se place le plus souvent, car il faut avant tout éviter la régénération accidentelle de fuchsine dont la couleur, difficile à distinguer de celle du complexe de Schiff pour un œil non exercé, pourrait induire en erreur.

On constate une décoloration progressive : le complexe mauve se dégrade rigoureusement dans sa teinte, jusqu'à disparition totale. C'est tout simplement la fuchsine libérée peu à peu par hydrolyse, par destruction du complexe, qui passe à l'état d'acide leucosulfonique. Cette décoloration, sauf dans le cas de concentrations énormes en acide sulfureux, se fait avec une vitesse sensiblement égale à celle avec laquelle apparaît le spectre de la fuchsine en l'absence d'un excès, ce qui était à prévoir, la décoloration de la fuchsine par un excès de gaz sulfureux étant beaucoup plus rapide que la destruction spontanée du colorant de Schiff. On sait depuis longtemps que la solution ainsi décolorée constitue à nouveau un excellent réactif, jusqu'à élimination totale du gaz sulfureux.

c) C'est précisément ce qui se produit lorsque la solution contient *à la fois un excès de gaz sulfureux et un excès d'aldéhyde* par rapport à la fuchsine. La décoloration est ralentie. Toutefois, si l'y a un excès de gaz sulfureux *par rapport à l'aldéhyde*, leur combinaison directe au sein du liquide fournit de l'acide aldéhyde-sulfureux ; on sait (87) que l'aldéhyde engagé dans ce composé est sans action vis-à-vis du réactif, tout comme le gaz sulfureux qui lui est uni est dissimulé à l'iode : le complexe coloré une fois détruit ne se refait plus, la décoloration est aussi rapide que dans le cas précédent.

Une série de clichés en fonction du temps, suivie de leur étude microphotométrique, montre clairement d'abord l'apparition de la coloration caractéristique dont le maximum d'absorption a été observé pour $5640 \text{ \AA}$ dans le cas de l'aldéhyde butylique normal. L'intensité cesse d'augmenter après

dix minutes environ. Peu à peu, le maximum d'absorption se déplace jusqu'à $5\,560\text{ \AA}$ et on obtient après 24 heures un spectre identique à celui de la fuchsine rendue acide par de l'acide chlorhydrique ou par un peu d'acide sulfureux. Dans le cas étudié, l'intensité de la coloration décroissait nettement, ce qui prouve qu'une partie de la substance colorée passait de nouveau à l'état de dérivé leucosulfonique sous l'influence d'un excès de gaz sulfureux sur la quantité d'aldéhyde.

d) *Réactif pauvre en gaz sulfureux et chargé en aldéhyde :*

L'aldéhyde se fixe sur la fuchsine libérée. Le liquide qui était au début optiquement vide comme dans les cas précédents se remplit de particules tout d'abord seulement visibles à l'ultra-microscope ; il y a peu à peu formation d'un précipité violet. La solution décolorée ne renferme plus de fuchsine : une nouvelle addition de gaz sulfureux, d'aldéhyde ou des deux à la fois ne la recoloré pas.

J'ai cherché à savoir si la poudre violette ainsi obtenue était identique à la base de Schiff préparée par action directe de l'aldéhyde sur la fuchsine en l'absence de la solution aqueuse de gaz sulfureux. En essayant de comparer les diagrammes de poudres fournis par les rayons X ⁽¹⁾, malgré des essais de croissance progressive des particules dans l'eau-mère, on n'a pu observer dans les deux cas que le cercle flou caractéristique des substances amorphes. Les deux substances sont solubles en milieu chlorhydrique pour donner des liqueurs violettes, grises, bleues, vertes, de couleurs très variables avec l'acidité : la comparaison des spectres, d'ailleurs souvent identiques, ne présente ici guère de sens, l'acide ayant pu transformer totalement les produits de départ. Nous verrons bientôt (p. 52) que, contrairement à ce qu'on pourrait croire, l'identité de spectres en milieu

(1) Clichés dus à l'obligeance de M. Mathieu.

alcoolique n'a lieu que si on a introduit dans le réactif un énorme excès d'aldéhyde.

Comparaison, pour divers aldéhydes en solutions équimoléculaires, du maximum d'absorption après un temps déterminé.

La complexité du milieu de la réaction et l'influence du temps rendent un tel parallèle très délicat. Il est nécessaire de fixer soigneusement les concentrations des divers constituants de la phase aqueuse. En laissant en outre s'écouler des temps toujours égaux entre l'addition d'aldéhyde, suivie d'agitation, et la photographie du spectre, on arrive aux conclusions suivantes : tous les aldéhydes ne donnent pas le même spectre dans des conditions identiques, mais les différences sont très faibles, sauf dans le cas du formol, où le complexe est nettement plus absorbant vers le rouge et présente un maximum très variable (de 5 640 à 5 700 Å) avec la quantité d'acide sulfureux. Pour les autres aldéhydes, et dans les limites des réactifs indiqués, le maximum de la bande, après dix minutes, ne dépend guère de la concentration du gaz sulfureux ; mais après une demi-heure, il peut y avoir déjà, si celui-ci est en faible quantité, déplacement vers les petites longueurs d'onde, et altération de tout le spectre due apparemment à la libération de la fuchsine. Pour des complexes vraisemblablement purs, les positions des maxima sont, à ± 10 Å près, les suivantes :

Ethanal . . .	5 605 Å.
Propanal . . .	5 625
n. Butanal . . .	5 640
iso. Butanal . . .	5 650 (bande moins large que pour le formol).

Du point de vue de l'*intensité*, nous avons déjà vu que des solutions fraîches des divers aldéhydes ne donnent pas la réaction à concentrations égales, avec la même énergie.

L'ordre d'activité décroissante (formol, éthanal, n.butanal, propanal, isobutanal, aldéhyde isovalérique...) est le même que dans le titrage par la méthode de Seyewetz, mais il n'est pas possible d'établir un parallèle absolu, certains polymères agissant seulement dans ce dernier cas (trioxyméthylène).

Un autre fait remarquable est la perte d'activité des aldéhydes après dissolution dans l'eau. Ce phénomène paraît lié à une hydratation progressive et limitée de carbonyle (104, 105, 106). On sait d'autre part que l'hydrate de chloral est sans action sur le réactif, ainsi que les solutions aqueuses d'aldéhydes isovalérique, salicylique... A l'état d'huiles, ces derniers aldéhydes recolorent très nettement. Il en est de même du chloral *anhydre* agité avec le réactif, en quantité massive ou mieux dissous dans l'éther (57).

L'intensité de la réaction de Schiff fournirait un dosage du groupement aldéhydique libre.

Mais tout à fait exceptionnel est le cas du formol : Schou (106) a constaté qu'en solution aqueuse, cet aldéhyde ne présente pas vers $2800 \text{ \AA}$ la bande caractéristique du groupement fonctionnel ; il serait donc totalement hydraté. Nous avons vu cependant qu'il donnait une réaction de Schiff énergique ; il n'y a pas incompatibilité : c'est aussi le seul cas où le produit de la recoloration par un aldéhyde saturé résiste à l'hydrolyse.

D'autre part il n'est pas prouvé que l'acétone soit absolument sans action ; il en est de même de quelques méthylcétones homologues ; et, à côté du thioacétaldéhyde, on connaît deux vrais aldéhydes inactifs et deux cétones aromatiques qui recolorent (p. 23). Enfin, pas plus que l'action du bisulfite, la réaction de Schiff ne permet de déceler les aldéhydes sur carbone tertiaire, renfermant plusieurs groupements phényle (107). Il est donc plus correct de dire que l'intensité de la réaction de Schiff, dans des conditions toujours strictement identiques, fournit une mesure de l'activité du carbonyle, ou mieux, un *indice de carbonyle aldéhy-*

digue libre (car il n'en reste pas moins vrai que, dans la presque totalité des cas, seul le carbonyle directement uni à un hydrogène est assez actif pour recolorer dans la teinte caractéristique).

Sucres. — J'ai vérifié, sur un petit échantillon de sorbose, que les cétooses purs ne donnent pas la réaction de Schiff. Avec un sucre aldéhydique comme le glucose ou le maltose, la recoloration est au contraire possible, mais :

1^o elle dure des heures ;

2^o elle ne se fait bien qu'avec un réactif peu acide et décoloré par une quantité à peine suffisante de gaz sulfureux (V), réactif altérable à l'air, sensible à l'action de très nombreux composés comme l'acétate d'éthyle, l'acétylacétate d'éthyle et en général, semble-t-il, de tous les liquides insolubles dans l'eau et capables de lui enlever de la fuchsine ;

3^o elle exige des concentrations énormes en sucre : au moins 5 à 6 o/o avec le réactif V, près de 30 o/o avec le réactif II, alors que quelques centigrammes d'aldéhyde soluble par litre suffisent pour recolorer les mêmes solutions avec une grande intensité.

Le maltose paraît agir plus vite et d'une façon plus énergique que le glucose.

Du glucose du « Bureau of Standards of Washington » (1), dont la pureté absolue avait été vérifiée par examen de son spectre dans l'ultra-violet, a donné la réaction avec la même intensité que le glucose commercial.

De toute façon, on n'obtient jamais le spectre caractéristique de la recoloration par les aldéhydes (fig. I, type 1 ou 2), mais un spectre de fuchsine plus ou moins acide (type 3), présentant, aussi bien pour le maltose que pour le glucose, un maximum dont la position est indépendante de la nature

(1) Je remercie M. le professeur R. Wurmser qui a eu l'amabilité de me donner un peu de ce glucose pur.

du sucre et varie à peine avec sa concentration mais considérablement avec celle de l'acide sulfureux. Avec le réactif V, le maximum reste fixé, à $\pm 10 \text{ \AA}$ près, autour de $5440 \text{ \AA}$, lorsqu'on passe de 5 à 20 o/o de glucose ou de maltose; avec le réactif II, on a trouvé $5540 \text{ \AA}$ pour 30 o/o de glucose, 5520 pour 50 o/o.

L'étude spectrographique confirme donc nettement les idées admises (91), mais, d'après ce qui précède, *l'effet tampon dû aux sucres ne s'exercerait pas tant sur les ions H^+ que sur les ions sulfite responsables de la décoloration particulière de la fuchsine par l'acide correspondant.*

On admet aujourd'hui que ces aldoses répondent à une constitution cyclique (schéma de Haworth), mais il est possible de préparer des dérivés de la fonction aldéhyde, ce qui rend plausible l'existence de traces de cette forme, en équilibre avec la structure, ou les structures, prédominantes. L'activité du carbonyle, un peu plus perceptible ici que dans le cas des cétooses, serait suffisante pour donner un composé très dissocié avec l'acide sulfureux, mais trop faible pour fournir en présence de réactif le spectre caractéristique du complexe mauve. Et ainsi se trouve encore confirmé le rôle essentiel joué par les groupements $-CH=O$ dans la réaction normale.

Introduction à une étude quantitative. Loi de Lambert-Beer.

On devrait avoir :

$$I = I_0 \cdot 10^{-K C x}$$

En réalité, la loi de Lambert, relative à l'épaisseur, est toujours vérifiée, mais celle de Beer ne s'applique que si l'on dilue après formation du composé coloré.

Un réactif chargé en acide sulfureux comme I donne une recoloration moins complète mais plus rapide que le réac-

tif III par exemple, et, sur l'intensité de la réaction au maximum, la dilution paraît surtout agir par diminution de la concentration en acide. Par contre une dilution excessive d'un réactif pauvre en gaz sulfureux peut provoquer une régénération de fuchsine lors de l'addition d'aldéhyde. On observe que, seul, le formol recoloré immédiatement en rouge la fuchsine décolorée par un autre acide fort. D'où l'idée d'une action complexe de l'acide sulfureux : *un excès générerait la recoloration, mais ce serait cependant cet acide qui la provoquerait par formation de la combinaison caractéristique avec la fuchsine et les aldéhydes.*

Influence de la quantité d'aldéhyde.

Il était intéressant de voir :

1^o si l'on avait affaire à une réaction équilibrée ou totale, et dans ce dernier cas ;

2^o quel nombre de molécules d'aldéhyde agissaient sur une molécule de fuchsine.

La première expérience a été faite en comparant, pour la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption, les intensités des spectres du réactif III, 35 minutes après recoloration par des quantités croissantes de n. butanal. Les points obtenus ont paru se répartir sur deux droites : la première ne passait pas par l'origine et sa faible pente ne paraissait point correspondre à une action directe de l'aldéhyde sur la fuchsine. Le long de la seconde droite à peu près horizontale, il y a manifestement régénération de fuchsine avec déplacement de plus en plus net du maximum d'absorption : l'excès d'aldéhyde favorise donc la destruction du complexe. Des expériences, plus étendues vers les faibles quantités d'aldéhyde, ont donné avec l'éthanal et le réactif IV une courbe formée d'une partie à allure vaguement parabolique et des deux branches ci-dessus (fig. III).

Concentration de l'aldéhyde butylique (en molécules par litre)	KC (par cm)	Concentration de l'éthanal	KC	Concentration de l'éthanal	KC
0,0025	3,0	0,0004	0,15	0,0026	3,75
0,0050	5,1	0,0008	0,40	0,0050	5,0
0,0067	6,85	0,0010	0,50	0,0075	6,15
0,0084	7,5	0,0013	0,65	0,0100	7,35
0,0100	7,3	0,0015	0,80	0,0109	7,7
0,0134	7,55	0,0016	1,30	0,0125	7,75
		0,0020	1,65	0,0150	7,75
		0,0024	2,35		
		0,0025	3,1		

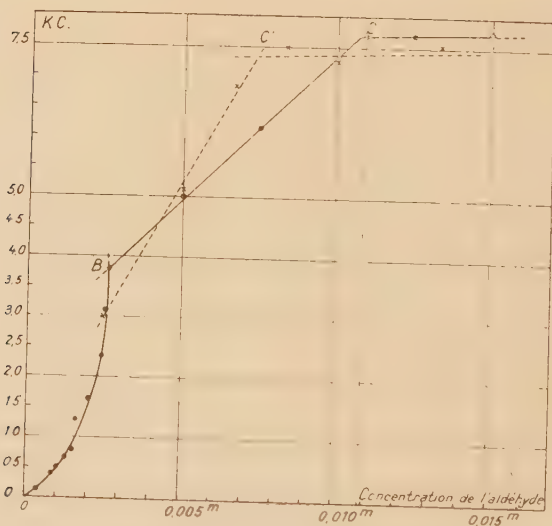


Fig. III. — Intensité d'absorption, après 35 minutes, en fonction de la concentration de l'aldéhyde (Points : éthanal. Réactif IV. $\lambda = 5600 \text{ \AA}$; Croix : n.butanal. Réactif III. $\lambda = 5640 \text{ \AA}$).

L'intensité de la coloration n'est pas proportionnelle à la quantité d'aldéhyde introduite, même pour de faibles concentrations en aldéhyde.

On sait qu'il existe, pour tenir compte de ce fait, des tables et des courbes permettant de remonter à la quantité d'aldéhyde réellement contenue dans la solution, à partir des résultats obtenus par comparaison avec une liqueur type, au moyen du colorimètre de Dubosq (98). Bien entendu, de telles corrections ne peuvent être faites que dans des conditions strictement déterminées.

La réaction n'est donc pas totale : l'accélération rapide du début de la courbe semble indiquer un ordre supérieur à 1 par rapport à l'aldéhyde.

Au point C, on a un nombre de molécules d'aldéhyde égal au nombre de molécules de gaz sulfureux : la branche BC ne correspond pas à la formation du complexe mauve, mais à la saturation par l'aldéhyde de l'acide sulfureux dont l'excès dans la phase aqueuse gêne la recoloration.

On pourrait imaginer un dosage antagoniste, du gaz sulfureux total de la solution et d'un aldéhyde soluble, reposant sur la détermination de ce point : la fuchsine n'agirait plus que comme indicateur. Quant au dosage colorimétrique par comparaison avec des solutions types obtenues par pesée et par dilution, tout ce qui précède en montre le caractère empirique.

RÉSUMÉ (CHAPITRES I ET II a)

Aucun phénomène d'oxydation n'intervient dans la réaction de Schiff. L'étude spectrophotométrique de l'absorption permet de caractériser un type de composés, différents de la fuchsine et des bases de Schiff. Ceux-ci n'ont pu être obtenus que par action combinée, sur la fuchsine en milieu aqueux, du gaz sulfureux et de corps possédant un groupement aldéhydique libre. Le réactif de Schiff recoloré par les aldoses ne présente pas le spectre caractéristique de ces composés. Leur instabilité a été mise en évidence et étudiée en solution très diluée, exempte de tout constituant non indispensable à la réaction.

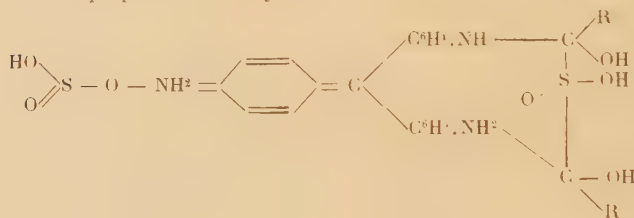
b) ETUDE SPECTROGRAPHIQUE DE LA RÉACTION DANS DES MÉLANGES D'ALCOOL ET D'EAU, ET EN SOLUTION AQUEUSE CONCENTRÉE ⁽¹⁾.

La recherche de la fonction aldéhyde était jusqu'à présent la seule utilisation de la réaction de Schiff. Ici déjà l'emploi du spectrographe est avantageux : il permet de dire à coup sûr si l'on a le spectre du complexe caractéristique ou celui de la fuchsine accidentellement régénérée par dilution, par oxydation, ou par neutralisation du gaz sulfureux.

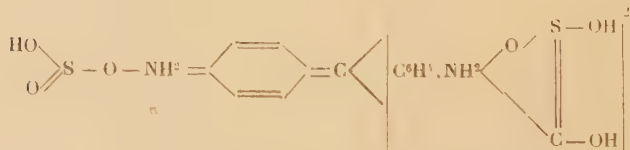
⁽¹⁾ Premiers essais d'interprétation.

Arrivé en ce point de l'étude de la réaction de Schiff, j'ai tenté (96) de rendre compte à la fois des faits signalés par les auteurs antérieurs et de ceux qui viennent d'être exposés, en attribuant aux complexes dont la formation avait été mise en évidence, les formules de constitution suivantes :

Avec la plupart des aldéhydes :



Avec le formol :



Comme je l'ai montré dans le mémoire indiqué, on peut ainsi expliquer :

- 1° la marche générale de la réaction ;
- 2° la spécificité de l'action des aldéhydes ;
- 3° le rôle des groupements — NH² non substitués ;
- 4° les déplacements de la bande d'absorption dans le visible.

Mais les observations qui vont être maintenant décrites et qui ont été faites en ayant soin de varier les conditions d'expérience dans de larges limites, montreront qu'il n'y avait là qu'un jeu d'écriture sans généralité. Il en est d'ailleurs de même pour la plupart des représentations proposées auparavant.

Mais de plus, avec les réactifs indiqués, les positions des maxima d'absorption — et les courbes de dégradation en fonction du temps — sont spécifiques de chacun des aldéhydes solubles étudiés ci-dessus. Cette méthode d'identification permet d'opérer sur des traces infimes; il n'est même pas nécessaire de préparer et de purifier un dérivé caractéristique : la réaction de Schiff va choisir dans le milieu complexe le produit qui nous intéresse, l'aldéhyde, pour former un dérivé qui se prête à l'examen spectrographique.

D'où l'idée de généraliser l'étude précédente aux aldéhydes insolubles dans l'eau, de beaucoup les plus nombreux, en opérant en solutions hydro-alcooliques.

L'alcool ordinaire à 95° donne énergiquement la réaction de Schiff lorsqu'il n'a pas été récemment distillé. Il est donc nécessaire de n'employer que de l'alcool soigneusement débarrassé d'éthanal; la méthode à l'oxyde d'argent fournit des résultats beaucoup moins satisfaisants qu'un simple fractionnement. On peut éliminer totalement les dernières traces d'aldéhydes en laissant, pendant un jour ou deux, l'alcool en contact avec 1 o/o de son poids de chlorhydrate de métaphénylène diamine, en le décantant et en le distillant ensuite (100).

J'ai vérifié que 3 à 4 o/o d'alcool impur dans un réactif sensible fournissent bien la bande caractéristique de l'éthanal (Max. vers 5 600 Å). Il en est de même pour l'acide acétique. Dans le réactif IV, 5 o/o d'acétone ordinaire recolorent faiblement (5 630 Å); le même réactif additionné de propanal, à la concentration $m/100$, acquiert une absorption 9,6 fois plus grande (5 625 Å), 15,2 fois pour l'éthanal (5 605 Å). L'action de petites quantités d'acétone est donc comparable à celle de traces de propanal; mais si, pour obtenir une absorption égale en intensité à celle que fournissent les aldéhydes, on fait varier la concentration nécessairement très grande du produit impur, le maximum du spectre d'absorption se déplace; il atteint par exemple 5 700 Å lorsque

l'acétone et le réactif IV sont à volumes égaux. Et de même dans l'alcool, pour les aldéhydes solubles dans l'eau, on ne retrouve les maxima caractéristiques, signalés précédemment, que si on a soin de n'introduire que de très faibles traces d'aldéhydes. Sinon la position du maximum peut dépendre du titre de l'alcool : pour le réactif IV par exemple, additionné comme précédemment de 10/0 d'aldéhyde *n*, le remplacement de l'eau par de l'alcool à 70° entraîne un véritable bouleversement de la position des maxima (éthanal 5620 ; propanal 5675 ; heptanal 5670 ; aldéhyde benzoïque 5615 Å). Dans ces conditions les autres aldéhydes gras se comportent à peu près comme le formol dans un réactif purement aqueux.

Un excès simultané d'aldéhyde et de gaz sulfureux favorise ce déplacement vers les grandes longueurs d'onde : il a ainsi été possible d'atteindre avec le formol 5860 Å. Au contraire, dans beaucoup de cas, si l'aldéhyde est seul en excès, c'est vers les faibles longueurs d'onde que se déplace le maximum.

Ces changements de spectres ne sont-ils pas dus au passage en solution, dans l'alcool ou dans l'acétone, de la base de Schiff, insoluble dans l'eau et plus absorbante vers le rouge ? A l'aide d'une cuve micrométrique, essentiellement constituée par deux lames de quartz à écartement variable ⁽¹⁾, toujours très rapprochées, et rigoureusement parallèles, entre lesquelles le liquide coloré se maintient par capillarité, j'ai pu étudier la recoloration d'un réactif de Schiff purement aqueux renfermant par litre plusieurs grammes de fuchsine dissoute et décolorée par un gros excès d'acide sulfureux. Après recoloration par le formol, j'ai observé une bande d'absorption présentant un maximum à 5860 Å, peu à peu remplacée par la bande habituelle autour de 5700. La

⁽¹⁾ Appareil mis au point et aimablement prêté par M. Châtellet (103).

base de Schiff stable et peu soluble ne peut guère intervenir ici, et on a manifestement le complexe transitoire déjà signalé (80). Après formation du complexe coloré, l'addition d'alcool paraît n'avoir guère d'influence sur le spectre : il devrait en être tout autrement si ce constituant supplémentaire intervenait en favorisant la destruction du complexe en base de Schiff. Le spectre de l'éthanal est, lui aussi, déplacé vers les grandes longueurs d'onde aux concentrations élevées.

On voit donc que :

1° la position du maximum d'absorption n'est caractéristique d'un aldéhyde donné que dans des conditions strictement définies, ce qui rend empirique, et d'application très délicate, la méthode de caractérisation envisagée ;

2° une augmentation de la concentration globale, l'addition d'alcool ou d'acétone, en un mot tout ce qui tend à diminuer l'importance de l'*hydrolyse* dans le réactif, favorise le déplacement du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde..

Il semble que, du point de vue des applications analytiques, mieux vaudrait encore chercher dans tous les cas à obtenir le complexe en milieu aqueux. On pourrait remplacer les aldéhydes insolubles par leurs solutions diluées dans l'éther, plus faciles à doser et dont la décantation est plus rapide. Je n'ai pas entrepris l'étude des spectres des couches inférieures colorées ainsi obtenues.

Chacun sait que le remplacement progressif des hydrogènes des groupements aminés de la fuchsine par des radicaux — CH_3 , — C^2H_5 , — C^6H_5 , fait virer la teinte au rouge-violet, au violet, au bleu... On constate de plus que la présence de deux groupements aminés non substitués dans la molécule du colorant est nécessaire à la réaction de Schiff. Donc, quelles que soient les réactions qui entrent ici en jeu, il paraît normal d'admettre que, pour la fuchsine, l'acide sul-

foreux et un même aldéhyde, l'approfondissement de la teinte correspond à un nombre de substitutions croissant ⁽¹⁾. On est ainsi conduit à l'hypothèse de groupements tous identiques avec un aldéhyde déterminé, mais susceptibles de remplacer sur les azotes un nombre d'hydrogènes variable suivant les conditions. Et l'hydrolyse qui, on l'a vu, accélère la destruction du complexe, semble aussi, d'après ce qui précède, gêner l'introduction des groupements substituants.

Le précipité, obtenu en présence d'un excès d'aldéhyde dans un réactif peu chargé en acide sulfureux, présente dans l'alcool un spectre qui ressemble à la fois à celui de la fuchsine dans le même alcool d'une part et à celui du réactif recolore d'autre part (Max. vers 5 580 Å, entre 5 490 et 5 640). Ce fait est à l'appui de l'idée émise par Damianovich dans le cas du formol, idée d'une combinaison du produit de recoloration, à propriétés acides, avec la fuchsine basique régénérée ici par destruction partielle. On a vu que Wieland et Scheuing, Shoesmith et ses collaborateurs ont signalé des combinaisons analogues entre la fuchsine et l'acide leucosulfonique, et même des dérivés mixtes de deux colorants différents. C'est seulement pour un excès énorme d'aldéhyde, dans un réactif très pauvre en gaz sulfureux, qu'on tend à se rapprocher du spectre, à très large bande (fig. 1, courbe 4) de la base de Schiff préparée par action directe de l'aldéhyde sur la fuchsine en présence d'un acide quelconque. Ainsi :

1^o contrairement à ce qu'on pouvait penser à la suite des recherches anciennes de Schiff, le produit insoluble qui résulte finalement de la recoloration n'est pas le même dans les deux cas : l'action complexe et très particulière de l'acide sulfureux ne peut donc être envisagée, pour les solutions

(¹) Le dérivé monosubstitué (isolable à l'état solide suivant la méthode indiquée par Wieland), paraît présenter, après redissolution dans l'eau, un maximum d'absorption vers 5 480 Å.

aqueuses de fuchsine, comme une simple catalyse de la formation de base de Schiff ;

2^o la matière colorante obtenue par introduction de formol dans le réactif ne serait pas seule à présenter des propriétés acides ;

3^o puisque le nombre de substitutions aux azotes varie suivant les conditions, on ne peut songer à attribuer une formule unique aux produits de recoloration par un aldéhyde donné.

Il semble difficile de tirer des renseignements plus précis de l'étude spectrographique : les conclusions en sont toujours entachées d'incertitude par suite de la multiplicité des facteurs dont dépend la position du maximum d'absorption (acidité, concentrations, nature de l'aldéhyde ; possibilité de formation de plusieurs produits...). C'est ainsi que l'addition de quantités suffisantes d'acide à une solution aqueuse de fuchsine peut entraîner, en même temps qu'une décoloration partielle, un déplacement de la bande d'absorption, vers les grandes longueurs d'onde, supérieur à celui qui correspond à la formation du complexe de Schiff.

D'où la nécessité de chercher d'autres voies pour se faire une idée de la nature de la combinaison formée aux azotes.

La fuchsine en milieu aqueux, indicateur d'acidité. Influence du pH sur la décoloration et sur la recoloration en présence de gaz sulfureux.

En portant la fuchsine dans une série de mélanges tampons, j'ai constaté qu'à acidité égale la coloration ne changeait guère de teinte ni d'intensité avec la nature du tampon. Comme l'indique le tableau ci-joint (fig. IV), pour une acidité croissante, on passe, par des équilibres parfois lents à s'établir, mais toujours parfaitement réversibles, de la forme incolore, en milieu alcalin, à la teinte rouge-fuchsine habituelle, de plus en plus violacée. On obtient ensuite un

Fig. IV. — Influence de l'acidité.

Tampons utilisés	Acide chlorhydrique			Tampons de Mac-Ilvaine (mélanges de { ac. citrique 0,1 M PO ³ Na ² H ₁₂ O 0,2 M			Mélanges de B ⁺ O ⁺ Na ² 10H ₂ O et CO ³ Na ²	Soude
pH	— 0,36	0	0,48	0,64	1,0	2,2 3 3,4 4,6 4,6* 4,65 5,2 5,6 6** 6,4 7,2 8	9,2 10 11	12,2 13,2
<i>Fuchsine</i> (0,05 g. par litre, solu- bilisée par 0,1 g. ac. citrique).	jaune clair → incolore → rose violacé ↑ 1 ^{er} virage acide	Hydrolyse. Si conc. augm. ... sels bleu- violet	2 ^e virage acide	↑ pale		Rouge de moins en moins violacé et intense. Virage basique → Peu à peu précipité rouge de pararo- saniline.	Rose très pale.	Incolore
<i>Monosométhine</i> (base de Schiff violette).	jaune brun vert et bleu pâles ↑ forte hy- drolyse		violet			La base précipité en violet →		
<i>Fuchsine</i> + SO ³ Na ² (0,25 g. par litre)	← — — — — —	décoloration lente				Décoloration de plus en plus rapide jus- qu'à l'équilibre → Rouge (max. → Rose pâle → incolore entre 5 et 6).	Décoloration à peu près immédiate.	↑
<i>Id.</i> + traces de n. butanol en solution diluée pure.	← — — — — —	nuance mauve stable				Nuance mauve → recoloration → incolore moins nette et peu à peu pré- cipitation.		↑

* Tampon de Michaelis { CH³CO²H 0,2 M
HONa 0,1 M
** Mélanges de PO³Na²H et PO³KH².

violet et un bleu très fugace, suivis de décoloration, pour atteindre finalement le jaune d'or. En milieu anhydre, par exemple dans des mélanges d'éther et d'acide phosphorique, d'acides acétique et trichloracétique, les formes incolores sont impossibles et les diverses teintes se mêlent parfois; par contre, aux grandes dilutions aqueuses, les sels incolores remplacent complètement les sels bleu et même violet.

Au cours d'essais de solubilisation et de décoloration de pararosaniline par des traces de gaz sulfureux, dans de l'eau distillée bouillie sous un courant d'azote, j'avais remarqué qu'une décoloration totale paraissait exiger le maintien dans la solution d'un pH de l'ordre de 2 ou inférieur. Au contraire, à partir de 0 g. 1 de rosaniline par litre, 4 molécules supplémentaires de gaz sulfureux suffisent pour décolorer une molécule supplémentaire de fuchsine. En milieu tampon, il apparaît immédiatement que la décoloration qui, pour une acidité suffisante, se fait déjà en l'absence de gaz sulfureux, est impossible, dans toute une zone de pH, par 10 molécules de gaz sulfureux pour une de fuchsine.

L'identité d'action du tampon de Mac Ilvaine et d'un mélange purement minéral de phosphates monopotassique et disodique a montré l'absence d'un effet parasite, indépendant de l'acidité, de la part de l'acide citrique, soigneusement recristallisé, mis en œuvre. Et de même l'acide acétique pur du tampon de Michaelis peut, en présence de ses sels, recolorer le réactif par simple recul d'ionisation. Tous ces résultats sont en parfait accord avec les observations de K. Josephson; on comprend pourquoi la décoloration de la rosaniline par le gaz sulfureux est beaucoup plus difficile dans de l'eau ordinaire que dans de l'eau distillée même saturée d'oxygène: l'effet tampon de l'eau de source, vraisemblablement dû au carbonate de chaux, peut recolorer le réactif (54); il diminue aussi, en l'absence d'un excès d'acide, la stabilité du produit mauve soluble obtenu dans la recoloration par les aldéhydes.

Quand on augmente la quantité de gaz sulfureux, les teintes roses baissent très lentement entre pH 3 et 7. Les

résultats obtenus sont identiques si on introduit, dans un volume d'un mélange deux fois plus concentré que le tampon, un volume égal de réactif de Schiff décoloré ou la même quantité de solution aqueuse de fuchsine et seulement ensuite le gaz sulfureux : le système est donc bien en équilibre. D'autre part la vitesse au début de la décoloration croît considérablement avec le pH, ce qui semble indiquer que, dans les solutions sulfureuses où, comme on l'a vu, la présence d'eau est encore nécessaire à la décoloration, c'est l'ion SO_3^{--} qui intervient pour accentuer l'effet décolorant exercé par les ions HO^- dans les autres milieux aqueux.

Tout ce qui précède montre nettement que : *l'acidité de la solution joue un rôle fondamental dans la réaction de Schiff.*

Les autres colorants dérivés du triphénylméthane se comportent qualitativement comme la fuchsine : seuls varient l'importance du phénomène d'hydrolyse et les pH correspondant aux divers virages.

Les aldéhydes ne recolorent en solution sulfureuse que les composés renfermant plusieurs groupements aminés primaires. Mais pour le violet de Doebner lui-même, les produits de recoloration sont peu stables, surtout en milieu tamponné faiblement acide : ils résistent mal aussi à un excès de gaz sulfureux.

La « fuchsine S acide » trisulfonée, se dissout immédiatement dans l'eau, mais la décoloration en est très difficile : 70 cm³ de solution saturée, soit 4 g. 7 de gaz sulfureux par litre, laissent subsister après plusieurs jours une coloration rose intense. Il paraît y avoir avec les aldéhydes apparition d'une nuance mauve peu prononcée mais analogue à celle que donne le réactif ordinaire à la fuchsine basique. Le complexe se détruit avec retour à la teinte primitive.

Les pseudo-« réactifs de Schiff » de pH élevé. — On a vu que la fuchsine se décolore aussi pour un pH supérieur à 7. Le sulfite de sodium, l'ammoniaque abaissent la limite de la zone incolore, et la faible recoloration par les aldéhydes correspond ici, soit à la fixation de tous les ions SO_3^{--} ou NH_2^- , soit à la

présence difficilement évitable d'acide. On n'observe pas le spectre du complexe mauve qui caractérise la réaction de Schiff.

La fuchsine décolorée par le magnésium constitue un indicateur d'acidité. Il en est de même du milieu d'Endo : des mesures directes de pH m'ont permis de le vérifier.

RÉSUMÉ

J'ai voulu étendre les applications analytiques de la réaction à la caractérisation des aldéhydes insolubles dans l'eau. Il était nécessaire au préalable d'analyser systématiquement l'influence du solvant. La longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption, et par suite la constitution du complexe formé, ne sont caractéristiques d'un aldéhyde donné que dans des conditions strictement définies. En particulier, tout ce qui tend à diminuer l'hydrolyse favorise le déplacement de l'absorption vers le rouge. L'étude spectrographique conduit à admettre le remplacement d'un nombre variable d'hydrogènes des groupements aminés de la fuchsine par des radicaux à fonction acide. Cette étude ne peut suffire, seule, à expliquer le mécanisme de la réaction de Schiff.

Bien que les équilibres ne s'établissent souvent qu'avec lenteur, la fuchsine doit être considérée comme un indicateur d'acidité et les ions hydrogène jouent, à côté des ions sulfite, un rôle fondamental dans la réaction de Schiff.

CHAPITRE III

REMARQUES SUR L'ÉTUDE CINÉTIQUE

Des observations spectrographiques avaient permis de décrire la marche générale de la réaction de Schiff; il semblait qu'après en avoir délimité les conditions de milieu chimique, on eût tous les éléments nécessaires pour aborder l'étude directe du mécanisme. On ne peut dans ce cas raisonner en toute rigueur sur un véritable équilibre, à cause de la destruction spontanée et rapide de la plupart des complexes colorés dans le milieu même où ils prennent naissance; les méthodes cinétiques paraissent s'imposer.

Méthode de travail. — A l'aide d'un dispositif très simple (fig. V) reposant sur l'emploi direct d'une cellule photo-

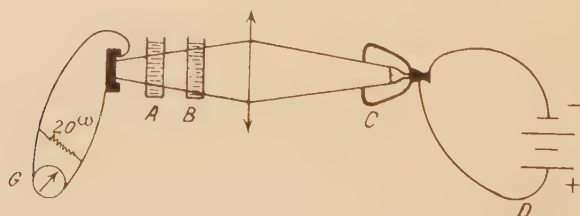


Fig. V. — Utilisation d'une cellule photo-électrique à l'oxyde de cuivre (cellule semi-conductrice P. Auger)

A, Cuve renfermant la solution étudiée. — B, Solution de chromate de potassium (pour augmenter la sensibilité au jaune, en absorbant le violet et l'ultra-violet) — C, Réflecteur et ampoule (4 volts, 1 ampère). — D, Accumulateurs (30 amp.-h., 4 volts). — G, Galvanomètre.

électrique, j'ai suivi quantitativement en fonction du temps l'évolution du début de la réaction, trop rapide pour permettre la pose nécessaire à l'obtention d'un cliché, ou même

le réglage précis d'un colorimètre. J'introduisais dans le réactif, en agitant énergiquement, un petit volume connu d'une solution titrée d'aldéhyde ; à partir de ce moment, je repérais, à des intervalles de temps égaux, de l'ordre de quelques secondes, les positions du spot du galvanomètre. L'installation était étalonnée, au début de chaque séance de travail, par comparaison à l'absorption obtenue, dans des conditions identiques, avec des quantités croissantes de solution stable de fuchsine bisulfitée recolorée par du formol.

Lorsque l'étude spectrographique préalable a montré l'existence d'un composé unique coloré dans un domaine de

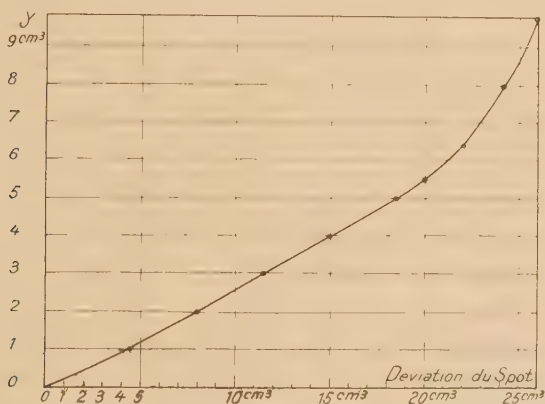


Fig. VI. — Etalonnage de l'installation.

y	Déviation du spot (en centimètres)
1	4,5
2	8,0
3	11,5
4	15,0
5	18,4
5,5	20,0
6,4	22,0
8	24,0
9,8	25,8

y est le nombre de centimètres cubes de liqueur type ajoutés à $60 - y$ cm³ d'eau distillée, dans la cuve d'épaisseur 2 cm ; 1 cm³ de liqueur type renferme 10^{-5} gr. de fuchsine, décolorée par le gaz sulfureux et recolorée par un gros excès de formol.

radiations donné, la méthode la plus rapide pour en évaluer la concentration consiste en effet à comparer, à tout instant au cours de la réaction, l'absorption globale à l'absorption produite par des quantités connues de la même substance ou d'une substance de spectre approximativement identique pour la lumière incidente. Le rôle du mode d'observation optique se ramène à indiquer l'égalité de deux concentrations ; peu importe que la déviation du galvanomètre soit une fonction compliquée et arbitraire de celles-ci, pourvu qu'à une masse donnée du produit à doser corresponde toujours une position du spot et une seule. Cette condition est satisfaite si on a soin de maintenir constantes les caractéristiques de l'installation (cellule photoélectrique ne présentant pas de phénomène de « fatigue » ; éclairage par accumulateurs).

La courbe d'étalonnage (fig. VI) permet de se faire une idée de la sensibilité extrême de la méthode : dans la partie presque rectiligne, une déviation du spot de 0 cm. 35 correspond à 10^{-6} g. de fuchsine recolorée (capacité de la cuve : 60 cm³ ; épaisseur 2 cm.). Une telle sensibilité est rarement utile.

Observations. — J'ai étudié l'action des aldéhydes gras tels que l'éthanal, le n.butanal, sur le réactif à la para-fuchsine. La courbe donnant la concentration du complexe coloré en fonction du temps (fig. VII) diffère souvent des résultats plus grossiers fournis par l'étude spectrographique : en particulier, loin d'être tout d'abord à peu près verticale, elle commence par une branche parabolique tangente à l'axe des temps, ce qui signifie *qu'au début de la réaction, quand on a encore un excès de tous les constituants, l'absorption varie comme le carré du temps*. On avait déjà signalé ce fait sans chercher à l'expliquer (84,1) : il s'interprète parfaitement par *l'hypothèse de deux réactions successives* dont les vitesses se trouvent être du même ordre de grandeur dans les conditions d'étude (cuves de quelques

millimètres à quelques centimètres et solutions de fuchsine $m/10^3$ à $m/10^4$; excès modérés d'acide sulfureux et d'aldéhyde). La réaction 1 fournit un produit A transformé lui-même en B par une deuxième réaction; seul B est coloré.

Si $c, c', c'', \dots$ sont les concentrations initiales des divers constituants, $m, n, o, \dots m', n', o', \dots$ les ordres des deux réactions par rapport à chacun d'eux, on a la relation classique :

$$d(A)/dt = k \cdot c^m \cdot c'^n \cdot c''^o \dots$$

dont on tire, la concentration (A) étant nulle au début de la réaction pris comme origine des temps :

$$(A) = k \cdot c^m \cdot c'^n \cdot c''^o \dots t$$

tant que les poids de substances ayant réagi sont négligeables par rapport aux quantités initialement introduites.

De même pour la deuxième réaction, si l'ordre par rapport à A est 1 :

$$d(B)/dt = k' \cdot (A) \cdot c^{m'} \cdot c'^{n'} \cdot c''^{o'} \dots$$

$$(B) = 0,5 \cdot k \cdot k' \cdot c^{m+m'} \cdot c'^{n+n'} \cdot c''^{o+o'} \dots t^2 = Y \cdot t^2.$$

Y est le demi-produit des vitesses initiales des deux réactions successives. La détermination graphique de cette quantité et l'étude de ses variations en fonction des concentrations initiales permettent de fixer l'ordre global des réactions I et II par rapport à chacun des constituants.

En maintenant soigneusement constantes toutes les conditions sauf une, on trouve que Y est proportionnel

à la concentration de la pararosaniline,

au carré de la concentration de l'acétaldéhyde.

En milieux tampons, notamment entre pH 1 et 3, Y diminue considérablement si l'acidité augmente; à pH constant, cette quantité croît généralement un peu moins vite que le carré de la concentration des ions sulfite (si ceux-ci ne sont pas en gros excès). L'inexistence d'un ordre

	Pararosaniline contenue dans le réactif (en 10^{-5} molécule par litre)	Temps (en minutes)	Concentration du colorant formé (en 10^{-5} molécule par litre)
Tampon de Mac Ilvaine pH3.	8,0	1/2	0,04
	"	1	0,14
	"	1 1/2	0,30
	"	2	0,60
	"	2 1/2	0,89
	"	3	1,20
	"	3 1/2	1,44
	"	4	1,81
Butanal normal : 1/240 molécule par litre.	3,2	1 2	0,015
	"	1	0,06
	"	1 1 2	0,13
	"	2	0,23
	"	2 1 2	0,34
	"	3	0,49
	"	3 1 2	0,63
	"	4	0,74
	"	5	0,90
	"	7	1,21
	"	9	1,47

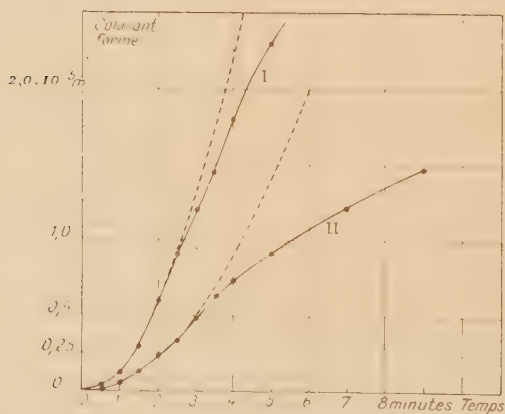


Fig. VII. — L'ordre de la réaction de Schiff par rapport à la pararosaniline est 1.

simple par rapport à ces deux constituants et la complexité de leur influence suggèrent l'idée, pour chacun d'eux, d'une double action antagoniste vis-à-vis des groupements aminés et du carbone central de la fuchsine. Mais divers anions, ou des molécules entières, peuvent aussi intervenir : la présence d'un acide faible *accélère* la recoloration. Il semble difficile de mettre en évidence un effet d'ensemble lié par une relation simple à la force ionique du milieu.

Si les constituants particuliers à I ont été introduits en très grand excès, cette réaction est bientôt terminée et II subsiste seul ou en tout cas prédomine nettement au voisinage du maximum. La partie supérieure de la courbe de formation du complexe présente dans ce cas l'allure de la fin d'une réaction unique. Son étude permettrait sans doute de distinguer les constituants des deux réactions successives (si ceux-ci sont différents, ce qui n'est pas certain d'ailleurs). La cinétique de la décoloration pourrait être instructive elle aussi.

Nous verrons plus loin l'importance des faits qui viennent d'être signalés. Alors que, dans un cas aussi complexe, l'emploi des méthodes cinétiques seules aurait pu induire en erreur, il a paru avantageux de leur demander une confirmation de quelques points précis.

RÉSUMÉ

La cinétique de la réaction de Schiff peut être suivie à l'aide d'une cellule photoélectrique.

Pour les aldéhydes étudiés, au début de la recoloration, l'absorption croît comme le carré du temps, ce qui indique l'existence d'au moins deux réactions successives. Le produit de leurs vitesses initiales diminue rapidement si l'acidité augmente. Il en est de même, à pH constant, lorsqu'on part de milieux de plus en plus pauvres en rosaniline, et surtout en aldéhyde ou en *ions sulfite*.

TROISIÈME PARTIE

RECHERCHES ÉLECTROMÉTRIQUES

Le travail suivant procède à la fois de deux idées directrices distinctes :

1. Application de la mesure du pH à l'étude des phénomènes chimiques qui interviennent dans quelques systèmes simples dont l'ensemble constitue le milieu de la réaction de Schiff :

- eau, gaz sulfureux et aldéhydes ;
- eau, amines aromatiques et acides ;
- eau, amines aromatiques, acides et aldéhydes ;
- dérivés aminés du triphénylcarbinol, acides, solvants divers.

2. Etude critique comparative des valeurs trouvées pour diverses constantes de dissociation, afin de vérifier la constitution de composés organiques intervenant dans la réaction de Schiff ;

- dérivés bisulfitiques des aldéhydes ;
- ions colorés.

Mais, dans ce double but, je n'ai guère eu recours qu'à l'interprétation directe de courbes de titrage électrométrique, à cause de la simplicité de la méthode, à cause aussi de la netteté avec laquelle se sont manifestés les faits susceptibles d'apporter une réponse aux problèmes étudiés (¹).

(¹) On sait que la courbe de titrage électrométrique d'un ACIDE FAIBLE par une base forte présente un point d'inflexion au milieu du titrage de la fonction acide, et que le pH correspondant à ce point peut, en première approximation, être considéré comme égal à :

$$- \log K_H,$$

K_H étant la constante de dissociation électrolytique de l'acide.

Par contre, si l'acide à titrer est relativement fort ou par trop faible, la quantité d'ions H^+ ou HO^- nécessaires pour porter le milieu à un pH égal à $-\log K_H$ risque de n'être plus négligeable par rapport aux concentrations de l'acide et du sel : il est alors indispensable d'opérer en solution concentrée ou mieux d'utiliser l'équation correcte

$$K_H = \frac{(H^+) \cdot [(base\ forte\ introduite) + (H^+) - (HO^-)]}{(acide\ libre) - (H^+) + (HO^-)} \quad (1)$$

en négligeant

(HO^-) à côté de (H^+) en milieu acide
 (H^+) à côté de (HO^-) en milieu alcalin.

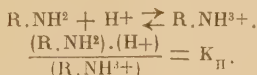
Enfin, pour un diacide, lors du titrage de la première fonction, on néglige les ions H^+ provenant de la seconde (c'est-à-dire libérés par des ions monovalents négatifs déjà formés) ; et lorsqu'on a ajouté la moitié du deuxième équivalent de base, on admet que la première fonction est intégralement dissociée, autrement dit que toutes les molécules d'acide ont fourni au moins 1 ion H^+ . Tout cela est purement conventionnel si les deux acidités sont voisines.

CAS DES BASES

a) *Définition généralisée.* — Nous appellerons *base* toute substance capable de diminuer l'activité des ions H^+ de son milieu.

On peut ainsi ne raisonner que sur le pH, directement mesurable. La définition précédente, déjà utilisée par Brönsted (109), présente surtout l'avantage de ne pas faire intervenir nécessairement HO^- dont le rôle est restreint à celui d'un ion quelconque pouvant participer à la formation d'un complexe, c'est-à-dire s'unir à l'ion antagoniste par une liaison apolaire. Son emploi s'impose dans l'étude des liquides ionisants autres que l'eau ; il permet par exemple de mettre en relief les analogies observées entre le comportement de la potasse en milieu aqueux et celui de l'amidure de potassium dans l'ammoniac liquéfié (110) ou du formiate de sodium dans l'acide formique anhydre (111).

b) *Extension de la notion de K_H au cas d'une base aminée simple.* — La définition précédente nous permet de ne pas considérer *a priori* l'ammoniac et les amines en solution aqueuse comme des bases oxydriées. Le mécanisme d'ionisation le plus simple est en effet :



D'où :

$$pH = -\log K_H - \log \frac{(R.NH^3+)}{(R.NH^2)} \quad (2).$$

Moyennant les mêmes hypothèses que dans le cas des acides, au milieu du titrage de la base par un acide fort, le deuxième terme du second membre de cette équation est nul et

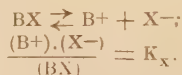
$$pH = -\log K_H.$$

Plus cette quantité est grande, plus la base est forte.

Nous avons assimilé l'ion fourni par la base à un acide et la relation obtenue définit pour cet ion une constante de dissociation acide dont le cologarithme peut encore être directement mesuré. C'est là si on veut une notion strictement expérimentale, mais elle trouve sa justification, notamment dans le fait suivant : « L'effet d'un substituant sur la force (c'est-à-dire sur $-\log K_H$) des bases est strictement comparable à son effet sur $-\log K_H$ des acides » (112).

On pourra affirmer qu'une base est bien de ce premier type dans la mesure où la valeur trouvée pour $-\log K_H$ sera indépendante de l'activité des ions HO^- dans le milieu et en général de l'ionisation du solvant. Il ne faut pas s'attendre cependant à trouver des valeurs parfaitement indépendantes des proportions de deux solvants, eau et alcool par exemple, dans une série de mélanges : les ions H^+ ne restent vraisemblablement pas à l'état libre dans la solution, et, en dehors de toute intervention de la dissociation du milieu, on conçoit notamment que les affinités correspondant à leur fixation sur des molécules d'eau et d'alcool ne soient pas les mêmes.

c) Bases complexes.



Beaucoup de milieux sont caractérisés par une relation du type :

$$(\text{X}^-)(\text{H}^+) = K(\text{XH})$$

permettant d'introduire (H^+) . On obtient finalement :

$$\text{pH} = -\log K - \log (\text{XH}) + \log K_X - \log \frac{(\text{B}^+)}{(\text{BX})}. \quad (3)$$

Pour définir le K_H d'une base complexe, on pose encore

$$\begin{aligned} -\log K_H &= \text{pH au milieu du titrage} \\ &= -\log K - \log (\text{XH}) + \log K_X. \end{aligned}$$

$$\text{Le coefficient d'ionisation } \frac{(\text{B}^+)}{(\text{BX})} \text{ est encore égal à } \frac{(\text{H}^+)}{K_H} \quad (4)$$

comme dans le cas des bases simples, mais K_H est une fonction du produit des ions du milieu.

Pour les bases proprement dites, c'est l'ion HO^- qui joue le rôle de X^- . On sait que si l'on prend $-\log K = 14$ (à 25°), (XH) est la concentration en poids de l'eau dans le milieu, soit approximativement 1 pour toutes les solutions aqueuses étendues.

X^- peut être aussi CN^- , CH_3O^- , $\text{C}^2\text{H}_5\text{O}^-$, $\text{C}^6\text{H}_5\text{O}^-$, ... (dans les éthers à éléments mobiles dont nous verrons des exemples à propos de la chimie des sels de triarylméthyles) Dans l'éthanol absolu, on a pu non seulement démontrer l'existence de phénomènes d'ionisation (113, 114), mais aussi déterminer la constante de dissociation électrolytique acide, seule appréciable : $-\log K(\text{XH})$ est voisin de 19 (115).

X^- peut être encore NH_2^- (ammonobases) Nous verrons, à propos de la décoloration de la fuchsine par l'acide sulfureux, un cas particulièrement intéressant : celui où X^- est (SO_3^-) . On peut toujours calculer K_X à partir d'une mesure de K_H effectuée dans des conditions strictement définies.

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODE DE MESURE

Pour déterminer le pH d'un milieu aussi sensible aux agents oxydants et réducteurs que celui de la réaction de Schiff, l'expérience a montré qu'on ne pouvait se servir de l'électrode à hydrogène ; l'acide sulfureux est un poison du platine ; il réagit aussi sur la quinhydrone et sur la plupart des indicateurs colorés : l'emploi de l'électrode de verre paraît tout indiqué ⁽¹⁾.

J'ai utilisé le montage en opposition de M. Courtines et J. Geloso (116) dans lequel une lampe triode électrométrique transforme de faibles différences de potentiel en variations de courant à travers une résistance ; sensibilité 1 millivolt ; l'instrument de zéro est un galvanomètre. On étalonne chaque jour les électrodes à l'aide d'une série de tampons de pH connus. Entre pH 2 et 9, les mesures sont reproductibles, en solution aqueuse, à $\pm 0,03$ unité de pH près.

Les solutions renfermant de l'acide sulfureux étaient conservées à l'abri de l'air, les aldéhydes soigneusement redistillés au moment de l'emploi. A la température ambiante, le plus souvent voisine de 20°, les mesures ont été faites dans une électrode ouverte de Kerridge.

(1) Je tiens à remercier tout spécialement M. René Audubert, directeur du laboratoire de physique de l'Institut de Chimie, qui a bien voulu mettre à ma disposition tous les appareils nécessaires à ce travail.

CHAPITRE II

EAU, ACIDE SULFUREUX ET ALDÉHYDES

Il était nécessaire de retrouver tout d'abord des résultats connus pour *vérifier la validité, en présence d'acide sulfureux, des indications fournies par l'électrode de verre.*

Par simple titrage électrométrique à la soude, on peut déceler directement le comportement particulier de l'acide sulfureux vis-à-vis des aldéhydes et la très forte dissociation des acides complexes formés.

a) ETUDE DES COURBES DE TITRAGE

Dans le cas de l'*acide sélénieux*, la courbe de titrage (fig. VIII) est parfaitement régulière et présente, pour 0,5 et 1,5 molécules de soude contre 1 d'acide, les deux points d'inflexion caractéristiques d'un diacide faible. Si on admet que les pH correspondants, 2,4 (2) et 8,0 (8), sont les cologarithmes des première et deuxième constantes de dissociation, on obtient, à très peu de chose près, les valeurs adoptées par Willcox et Prideaux (118) comme moyennes de leurs déterminations colorimétriques. L'addition à l'acide de formol, d'éthanal, de butanal, d'heptanal ou d'aldéhyde benzoïque s'est montrée rigoureusement sans action, ce qui fournit une présomption à la fois en faveur de la pureté parfaite des aldéhydes utilisés et de l'impossibilité de formation directe d'acides complexes correspondants dérivés du bioxyde de sélénium ; il ne semble pas d'ailleurs qu'on soit parvenu jusqu'ici à en préparer les sels alcalins par un procédé quelconque.

La première constante de dissociation de l'*acide sulfureux* qui paraît, sur la figure VIII, voisine de 10^{-2} , ne peut en réalité être

Titration de l'acide sulfureux.		
HONa $n/10$ dans 10 cm^3 acide sulfureux $0,13\text{ m}$	pH	
	sans aldéhyde	en présence d'aldéhyde (env. 1 $1/4$ molécule pour 1 d'acide sulfureux)
0	1,55	1,4
2 cm^3	1,65	1,45
4	1,85	1,6
6	2,05	1,8
8	2,35	2,0
12	2,90	2,4
12,5	3,15	
13	4,4	
13,25		4,25-4,55
13,5		8,05
14,25	5,15	8,9
15		9,85
17,5	5,9	10,4
18,5	6,6	
19,5	6,8	
20,4	6,95	
21,45	7,1	
25,35	7,3	
	8,8	

Titration de l'acide sélénieux.			
HONa $n/10$ dans 10 cm^3 acide sélénieux $0,106\text{ m}$	pH	HONa $n/10$ dans 10 cm^3 acide $0,106\text{ m}$	pH
0	1,6	13	7,3-7,55
2	1,95	14	7,65
4	2,3	15	7,95
5	2,4	15,5	8,0
6	2,5	16	8,1
8	2,85	18	8,4
9	3,15	19	8,75
10	3,55	21	9,15
11	6,2-6,4		

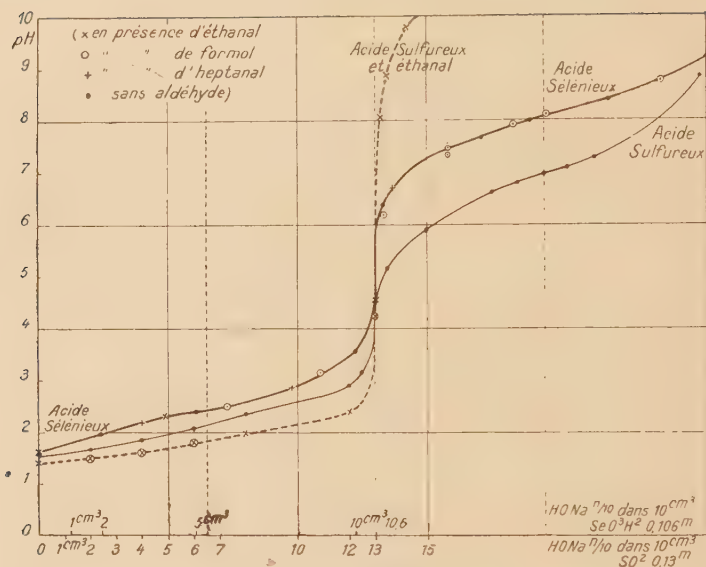


Fig. VIII. — Titrage électrométrique des acides sulfureux et sélénieux.

obtenue directement; elle est déjà trop forte; de plus, le début de la courbe est extrêmement irrégulier et par suite difficile à interpréter, vraisemblablement à cause de la présence d'une quantité notable, mais non encore déterminée, d'anhydride dans la solution: l'étude des spectres d'absorption dans l'ultra-violet vient d'ailleurs confirmer cette hypothèse. Deuxième constante de dissociation: $-\log K_H = 6,9$ (6); on retrouve avec précision la valeur la plus récente fournie par la littérature: $K_H = 1,1 \cdot 10^{-7}$ (119). A la fin de la saturation de la première fonction acide, une brusque variation de pH franchit la zone de virage de l'hélianthine; cet indicateur convient au titrage et se comporte ici comme il le ferait en présence d'un monoacide fort.

Si on ajoute un *aldéhyde*, on constate un renforcement de cette première fonction acide, alors que la deuxième paraît supprimée. La constante de dissociation correspondante se trouve reportée vers 10^{-10} ou au delà; autour de pH 10, pour le verre employé, toute mesure était impossible, et les électrodes

étaient même légèrement endommagées. La variation de la valeur apparente de K_H , en présence de quantités croissantes d'éthanal, d'heptanal, a montré que la réaction n'est pas totale entre une molécule d'acide et une molécule d'aldéhyde, mais que 2 à 3 molécules d'aldéhyde soluble, ou une agitation prolongée avec un excès non dissous d'aldéhyde peu soluble, suffisent pour transformer, par action de masse, pratiquement tout l'acide et l'anhydride sulfureux en acide complexe.

La réaction est très lente pour les faibles pH : il est bon d'effectuer le mélange en vase clos un jour ou deux avant le titrage. La courbe obtenue est alors parfaitement régulière mais, avec tous les aldéhydes étudiés, le pH du point d'inflexion dépend de la concentration. Ainsi, pour l'aldéhyde benzoïque, on passe de 1,45 à 1,05 si la concentration initiale varie de 0,09 à 0,3 *n*. L'application de l'équation (1) à ces résultats fournit $-\log K_H = 0,5$ et 0,45, $K_H = 3$ à $4 \cdot 10^{-1}$. En solution 0,5 *n*, la dissociation électrolytique des dérivés de l'éthanal et du *n*. butanal est encore presque totale. Pour obtenir des valeurs cohérentes et sûres de K_H , permettant de comparer entre eux les dérivés des divers aldéhydes, il faudrait effectuer dans chaque cas toute une série de mesures extrêmement précises et tenir compte de la partie de l'acide complexe décomposée (acide sulfureux non dissimulé vis-à-vis de l'iode).

b) REMARQUE

La constante de dissociation électrolytique trouvée pour le dérivé de l'aldéhyde benzoïque est, à peu de chose près, celle qui correspond à la première dissociation de l'acide sulfurique ($K_H = 2$ à $4 \cdot 10^{-1}$). *Ce fait constitue un argument de plus en faveur de la formule admise par Raschig et Prahl* (120) d'après lesquels les dérivés bisulfoniques des aldéhydes seraient les sels de sodium des acides α -oxyalcoyl-sulfoniques. Les acides sulfoniques ont en effet souvent des constantes de dissociation à peine inférieures à la première constante de l'acide sulfurique (acide *p*. toluène sulfonique : $1 \cdot 10^{-1}$), et les oxyacides se sont toujours montrés plus forts que les acides correspondants.

CHAPITRE III

EAU, AMINES ET ACIDE SULFUREUX

On pouvait espérer mettre en évidence, dans le cas de quelques monoamines aromatiques, la formation des groupements acides aminosulfoniques $\text{—NH.SO}^2\text{H}$ qui interviendraient dans la réaction de Schiff (87).

a) RÉSULTAT DES MESURES ÉLECTROMÉTRIQUES

Pour des concentrations quelconques comprises entre 0,01 et 0,33 *m*, les courbes de titrage électrométrique obtenues avec l'aniline et les acides les plus divers sont tout à fait comparables entre elles : le monoacide chlorhydrique, totalement dissocié en milieu aqueux dilué, indique $\text{—log } K_H = 4,63$; l'acide sulfurique se comporte comme un diacide (pH 4,8 pour 1/4 de molécule d'acide contre 1 d'amine) ; l'acide sélénieux à peu près comme un monoacide (pH 4,65 pour 1/2 molécule d'acide et 1 d'aniline).

Avec l'acide sulfureux, c'est à peine si l'existence de la deuxième dissociation est décelée par le début de la courbe et par une petite sinuosité autour de 1/4 de molécule d'acide pour 1 d'amine ; au milieu du titrage, le pH est 4,6 : nous avons vu que la deuxième constante de dissociation était voisine de 10^{-7} , ce qui permettait de prévoir que son influence ne se ferait guère sentir en ce point d'inflexion ($\frac{\text{SO}_3^{--}}{\text{SO}_3\text{H}^-} < 10^{-2,3}$). En définitive la courbe est à l'équilibre telle qu'on aurait pu la calculer à partir des constantes de

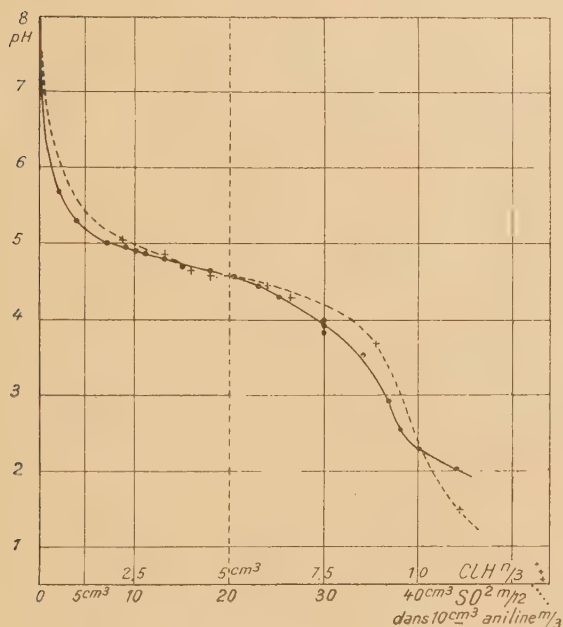


Fig. IX. — Titrage électrométrique de l'aniline.

Aniline $m/3 : 10 \text{ cm}^3$ (Solution aqueuse).			
Acide chlorhydrique $m/3$	pH	Acide sulfureux $m/12$	pH
0	8,0	7	5,0
2,2 cm^3	5,05	9	4,95
3,3	4,85	10	4,9
4,0	4,7	11	4,85
4,5	4,6	13	4,8
5,0	4,6	15	4,7
6,0	4,45	19	4,65
6,6	4,3	20,4	4,55
8,9	3,7	23	4,45
11,1	1,5	25	4,3
		30	3,85 3,95 4,0
		34	3,55
Acide sulfureux $m/12$	pH	36,8	2,95
		38	2,55
		40	2,3
		44	2,05
0	8,0		
2 cm^3	5,1		
4	5,3		

dissociation de l'amine primaire et de l'acide, c'est-à-dire assez voisine de celle que l'on obtient avec un monoacide fort. Si, au lieu de laisser l'équilibre s'établir, on mesure le pH immédiatement après introduction de l'acide sulfureux, on a des valeurs plus faibles, surtout vers la fin du titrage où le faux équilibre tend à subsister.

Mêmes résultats pour l'orthotoluidine 0,11 *m* ($-\log K_H = 4,4$), pour la paratoluidine 0,05 et 0,01 *m* ($-\log K_H = 5,1$), pour la mono-méthylaniline ($-\log K_H = 4,85$), en solution saturée, centrifugée à 19° afin de décanter les gouttelettes d'amine secondaire restées en suspension ; titrage à l'acide chlorhydrique : 4 gr. 9 par litre # 0,046 *m*.

Avec une amine grasse primaire, beaucoup plus basique, telle que l'éthylamine de K_H voisin de 10^{-10} , la courbe est très différente en apparence : la deuxième fonction de l'acide sulfureux intervient (vers pH 10, $\text{SO}_3^{3-}/\text{SO}_3\text{H}^-$ # 10^{+3}). Son influence s'atténue quand le pH baisse. Mais les résultats sont encore d'accord avec l'hypothèse d'une dissociation électrolytique simple des constituants.

b) INTERPRÉTATION

Tout se passe donc comme si les acides aminosulfoniques étaient inexistants, ou tout au moins presque intégralement décomposés en milieu dilué et faiblement acide : sinon l'acide sulfureux, après avoir fixé une molécule d'amine primaire ou secondaire pour fournir un complexe à caractère acide, devrait entraîner la neutralisation d'une seconde molécule d'amine ; il se comporterait en définitive comme un diacide. L'expérience montre qu'il n'en est rien.

D'autre part le produit résultant de l'action à sec du gaz sulfureux sur l'ammoniac par exemple est vivement décomposé par l'eau (121).

Cas d'une amine tertiaire. — Dans la molécule d'une amine tertiaire, comme la diméthylaniline, il est impossible d'imaginer une substitution du type aminosulfonique, faute d'hydrogène fixé à l'azote. Or, l'expérience a montré que l'irrégularité prévue pour le titrage des amines primaires et secondaires se manifeste précisément dans ce cas : la courbe de saturation par l'acide sulfureux se maintient, vers le milieu du titrage, au-dessous de celle qu'on obtient avec l'acide chlorhydrique ($-\log K_H = 5,05$, légèrement inférieur à celui de la paratoluidine qui se comporte comme l'aniline. Solution saturée : 1 gr. 6 par litre # 0,0134 m). Des anomalies comparables ont été observées pour la triméthylamine. Qu'on ait affaire ou non à un état d'équilibre, il semble que ce fait ne puisse guère être interprété qu'en admettant le remplacement, dans le complexe hydraté de l'amine en solution aqueuse, de l'hydroxyle par le groupement ionisé $-\text{SO}_3^-$.

CHAPITRE IV

ACTION DES ALDÉHYDES SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES DE SELS D'AMINES

J'ai étudié l'influence des aldéhydes sur les courbes de titrage précédentes.

a) PRINCIPALES OBSERVATIONS

En milieu chlorhydrique, l'addition d'une petite quantité d'éthanal *pur* n'a pas d'action très nette vis-à-vis d'une amine tertiaire; avec les amines primaires et secondaires, le pH baisse et, *en présence d'un excès de molécules d'amine sur le nombre de molécules d'acide, un produit de condensation peu soluble précipite*. Il en est de même avec les acides sulfurique, sélénieux, etc. Si on évite cette précipitation en opérant en milieu hydro-alcoolique, les aldéhydes déplacent la courbe de titrage vers les faibles pH : le produit de condensation qui tend à se former est moins basique que l'amine.

Il en est tout autrement en présence d'acide sulfureux ⁽¹⁾.

Avec les amines aromatiques primaires et secondaire étudiées, on constate, immédiatement après introduction de l'éthanal, une forte baisse du pH; l'odeur d'amine disparaît pour faire place à celles de l'aldéhyde et de l'anhydride sul-

(¹) Dans le cas des amines tertiaires, on tend à revenir à la courbe de titrage par un monoacide fort, ce qui était à prévoir car l'acide sulfureux non bloqué à l'état de combinaison complexe avec l'amine est remplacé par le monoacide α -oxyalcoylsulfonique, très dissocié comme on l'a vu.

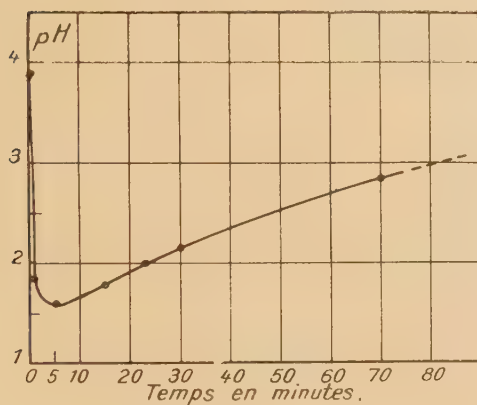


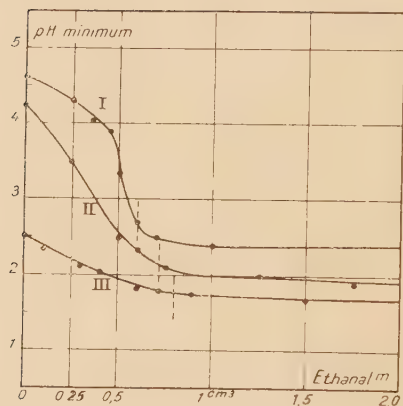
Fig. X. — Evolution du complexe acide.

Temps (à partir de l'introduction de l'éthanal)	pH
0	3,90
1 minute	1,85
5	1,60
15	1,80
23	2,00
30	2,15
70	2,85

Acide sulfureux $m/12$: 30 cm³ ;
 aniline $m/3$: 10 cm³ et excès
 d'éthanal.

fureux ; la solution ne précipite que si elle renferme moins d'une demi-molécule d'acide par molécule d'amine. Puis le milieu redevient peu à peu moins acide, lentement avec l'aniline, beaucoup plus vite avec la monométhylaniline. Si l'on a mis un excès d'éthanal par rapport à la quantité d'acide sulfureux, on obtient finalement un précipité de produit de condensation de l'aldéhyde sur l'amine.

Avec l'aldéhyde benzoïque ou un autre terme de poids moléculaire élevé, on observe les mêmes phénomènes, mais une précipitation rapide fausse très vite la partie remontante de la courbe des pH.



Les abscisses des traits verticaux correspondant à 1 molécule d'éthanal par molécule de sulfite d'aniline.

Si, dans II par exemple, on remplace l'aniline par 10 cm³ HONa *n*/10, le pH est égal à 6,7 et augmente par addition d'éthanal (→ 11,3).

Fig. XI. — Etude de la formation du complexe ternaire acide.

Ethanal <i>m</i>	pH minimum		
	I Aniline 0,1 <i>m</i> ; 11 cm ³	II 10 cm ³	III 8 cm ³
	Acide sulfureux 0,12 <i>m</i> ; 5 cm ³	6 cm ³	8 cm ³
0	4,6		
0,1 cm ³		4,25	2,5
0,25	4,3	3,5	2,35
0,30			
0,35	4,05		2,12
0,40			
0,45	3,9		2,05
0,50	3,32	2,5	
0,60	2,70	2,35	1,82
0,70	2,50		
0,72			1,80
0,75			
0,90		2,10	1,75
1,00	2,40		
1,15		2,00	1,70
1,50			
1,75		1,90	
2,00	2,40	1,90	1,70

Comme le montre la figure XI, le minimum de pH s'accroît nettement quand augmente la proportion d'éthanal, jusqu'à une molécule par molécule de gaz sulfureux introduite, mais si ce dernier est en excès par rapport à l'amine, la baisse de pH est limitée à une molécule d'aldéhyde par molécule d'amine. Ainsi, même lorsque l'acidité diminue déjà, tant qu'on n'a pas ajouté une molécule d'aldéhyde par molécule de sulfite d'amine, une nouvelle addition produit une nouvelle baisse de pH.

b) INTERPRÉTATION

On est ainsi conduit à envisager *la formation d'un complexe renfermant une molécule d'amine primaire ou secondaire, une molécule de gaz sulfureux, une molécule d'aldéhyde* : ce complexe, instable ici (en l'absence d'un excès des ions résultant de l'hydratation du gaz sulfureux), *jouerait le rôle d'un acide pouvant saturer une seconde molécule d'amine* et en empêcher la précipitation à l'état de produit de condensation avec l'aldéhyde.

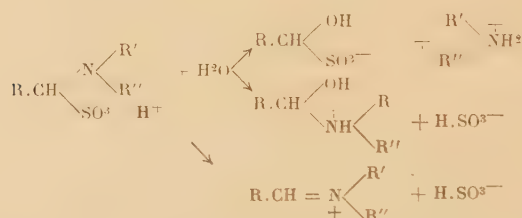
De nombreux faits purement chimiques viennent confirmer et préciser la conclusion tirée des mesures électrométriques ⁽¹⁾. Mais celles-ci ont montré en outre que, *même*

(1) L'hypothèse précédente explique pourquoi, en présence d'aldéhyde, l'acide sulfureux paraît se comporter comme un monoacide fort vis-à-vis des alcalis, comme un diacide vis-à-vis des amines primaires et secondaires : c'est ainsi qu'en ajoutant de l'aldéhyde éthylique à une solution étherée ou à une pâte humides de sulfite d'aniline, Schiff observa le départ, à l'état d'anhydride sulfureux, de la moitié de l'acide primitivement fixé sur l'amine.

Et la littérature nous apprend aussi qu'en 1905, Reinking (122) prépara pour la première fois un composé pouvant fournir des sels alcalins et renfermant une molécule d'ammoniac, une molécule de formol, une molécule d'anhydride sulfureux. On connaît aujourd'hui un grand nombre d'acides analogues dont les sels de sodium se préparent souvent par action des amines primaires et secondaires les plus diverses sur les dérivés bisulfite du formol et de l'éthanal.

Afin de vérifier la formule proposée par Raschig et Prah1 pour les

dans le cas de l'*œnanthol*, de l'aldéhyde benzoïque, une brusque augmentation d'acidité indique la formation intermédiaire des acides α -aminoalcoylsulfoniques correspondants, trop instables pour avoir pu être isolés. On comprend que, suivant la composition du milieu aqueux, suivant la nature de l'amine et celle de l'aldéhyde, il puisse y avoir hydrolyse (ou décomposition, plus ou moins rapide et totale) de l'acide aminoalcoylsulfonique primitivement formé, selon l'un des modes :



En présence d'un excès d'aldéhyde, on aboutit de toute façon à l'acide α -oxyalcoylsulfonique et à la base de Schiff (si l'amine est primaire).

Tout cela présente un parallélisme évident avec ce qui a pu être observé au cours de la réaction de Schiff (p. 38 à 40). Là aussi l'acidité croît lorsqu'on ajoute un aldéhyde, mais il était difficile d'analyser le phénomène sur une molécule aussi complexe que celle de fuchsine.

dérivés bisulfiteux. Backer et Mulder (123) ont récemment établi d'une façon à peu près certaine celle de l'acide de Reinking : acide aminométhanesulfonique, $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{H}$. Enfin, Eibner (124), reprenant les travaux de Schiff, a montré que les divers aldéhydes paraissent se comporter différemment vis-à-vis du sulfite d'aniline : les composés isolés sont tantôt solubles sans altération dans le carbonate de sodium, comme l'acide de Reinking, tantôt, comme de véritables sels de base faible, immédiatement décomposés en milieu à peine alcalin, pour fournir le produit de condensation, insoluble dans l'eau et très peu basique, de l'amine avec l'aldéhyde. Dans le premier cas qui correspond aux aldéhydes gras de faible poids moléculaire, ce produit de condensation, fraîchement préparé par réaction directe des constituants, peut fixer le bisulfite en solution concentrée pour donner un sel de sodium ; dans le second cas, seul se fixe l'anhydride ou l'acide sulfureux : les produits isolés ne renferment pas de sodium.

RÉSUMÉ (CHAPITRES I A IV)

En présence d'acide sulfureux, seule l'électrode de verre a permis une détermination correcte de l'acidité.

Le titrage électrométrique, à la soude, de solutions sulfureuses, additionnées d'aldéhydes solubles, montre que les dérivés bisulfittiques des aldéhydes sont les sels de sodium de monoacides extrêmement forts, ce qui confirme la constitution qui leur a été attribuée par voie purement chimique (α -oxyalcoylsulfonates : $R.CH(OH).SO^3Na$). Les aldéhydes n'ont par contre aucune influence sur le titrage de l'acide sélénieux.

Les courbes électrométriques de saturation de quelques amines par l'acide sulfureux ont été comparées aux courbes obtenues avec les acides chlorhydrique et sulfurique : aucun fait n'indique la formation d'acides aminosulfoniques, $R.NH.SO^3H$, en milieu aqueux dilué et faiblement acide. De tels acides aminosulfoniques sont donc presque intégralement décomposés (ou inexistants) dans les conditions de la réaction de Schiff, et ne jouent pas nécessairement un rôle actif lors de la recoloration.

L'addition d'un aldéhyde quelconque aux solutions sulfureuses d'amines aromatiques primaires ou secondaires entraîne la formation immédiate d'un acide complexe très fort. Ces acides paraissent renfermer, pour une molécule d'amine, une molécule de gaz sulfureux et une molécule d'aldéhyde. Ils se décomposent plus ou moins vite, en solution diluée, en présence d'un excès d'amine. Quelques-uns d'entre eux, particulièrement stables, ont pu être isolés par l'intermédiaire de leur sel de sodium et répondent à la constitution d'acides α -aminoalcoylsulfoniques ($H^2N.CH^2.SO^3H$; $H^2N.CH(CH^3).SO^3H$; $C^6H^5.NH.CH^2.SO^3H$).

CHAPITRE V

CONTRIBUTION ÉLECTROCHIMIQUE A L'ÉTUDE DE LA CONSTITUTION DES SELS DE TRIARYLMÉTHYLES

Nous avons vu dans la partie historique de ce travail que l'existence d'une corrélation étroite entre l'ionisation et la couleur des dérivés du triphénylméthane est aujourd'hui démontrée. Mais la constitution des ions colorés est toujours un sujet de polémiques. Alors que les recherches qui viennent d'être exposées fournissent les éléments nécessaires pour comprendre le rôle des fonctions amine primaire de la fuchsine dans la réaction de Schiff, nous ne voyons pas encore comment les groupements formés déterminent la recoloration. La meilleure méthode pour l'expliquer paraît être de raisonner par analogie avec les mécanismes qui entraînent la coloration et la décoloration dans quelques cas plus simples; ces mécanismes eux-mêmes ne seront coordonnés avec clarté que si on parvient à établir la constitution des ions colorés.

a) PRINCIPE DE LA MÉTHODE UTILISÉE

Si limité que puisse paraître le domaine d'application d'une relation simple ⁽¹⁾, il n'en est pas moins vrai que l'influence d'un ion lié sur la constante de dissociation d'un groupement ionisable dépend toujours, dans une très large mesure, du nombre et de la nature des groupements interca-

(1) Comme celle de Mac Innes (125) par exemple.

lares. D'où l'idée d'utiliser, à défaut d'une loi générale, les relations observables dans de nombreux cas particuliers pour déterminer ou pour vérifier la structure de certains composés organiques encore imparfaitement connus.

Il était à prévoir que plus nette encore serait la diminution de l'influence mutuelle de deux groupements ionisables, en fonction de leur distance dans une même molécule.

Les ions H^+ (ou HO^-) libérés sont évidemment toujours identiques quel que soit le groupement ou la molécule d'où ils proviennent; au contraire les molécules polybasiques qui ont perdu un HO^- (ou capté un H^+), pour devenir des ions monovalents, ont acquis de ce fait une fonction différente. Dans la mesure où s'influencent mutuellement les propriétés électrochimiques de leurs deux ou trois groupements ionisables, de telles molécules fixeront un pourcentage donné de seconds ions H^+ dans un milieu de pH plus faible que pour les premiers. Aussi observe-t-on sur les courbes de titrage deux points d'inflexion plus ou moins nettement séparés.

b) RÉSULTATS DES MESURES

Par simple titrage à l'acide chlorhydrique, j'ai déterminé vers 18° les ordonnées des deux points d'inflexion ($-\log K_{H_1}$, et $-\log K_{H_2}$), pour quelques diamines aromatiques symétriques, en solutions $n/10$ à $n/125$ dans l'eau ou dans des mélanges d'eau et d'alcool. L'expérience a montré qu'en milieu purement aqueux, les différences ($\log K_{H_2} - \log K_{H_1}$) varient régulièrement avec la constitution de la molécule et en particulier avec l'écartement des deux fonctions amine.

La présence d'une charge positive sur un groupement $-NH^3+$, situé en *para*, paraît réduire au quinzième environ la constante de dissociation de la fonction amine fixée en *para'* sur un deuxième noyau du di- ou du triphénylméthane. Mais, en raison même du mode de détermination de $-\log K_H$ ici employé, on ne pouvait trouver entre les

	$-\log K_{H1}$	$-\log K_{H2}$	$\log K_{H2}$ $-\log K_{H1}$
Aniline	4,7		
Orthophénylène diamine	4,6	1,2	3,4
Métaphénylène diamine	5,0	2,5	2,5
Paraphénylène diamine	6,2	2,5	3,7
<i>p.</i> aminodiméthylaniline (1)	6,6	2,9	3,7
Benzidine (M/125. Alcool 25%)	4,75	3,4	1,35
<i>p.p'</i> . diaminodiphénylméthane	5,2	4,0	1,2
<i>p.p'</i> . diaminotriphénylméthane	4,75	3,6	1,15
<i>p.p'</i> . diaminotriphénylcarbinol	5,9	2,6 (2)	3,3
<i>p.p'.p''</i> . triamino- <i>m.</i> méthyltri- phénylméthane	4,9	3,8	1,1
		2,6 ($-\log K_{H3}$)	2,1, 15

Carbinol du violet de Doebner, <i>m/100</i> (<i>p.p'</i> . diaminotriphényl- carbinol)		Leucobase du violet de Doebner, <i>m/100</i> (<i>p.p'</i> . diaminotriphényl- méthane)	
Acide chlorhydrique 2 36 <i>n</i>	<i>pH</i>	Acide chlorhydrique 2,36 <i>n</i>	<i>pH</i>
0,00 cm ³	9	0,00	7,05
0,05	7,5	0,05	5,75
0,10	6,75	0,10	5,25
0,15	6,45	0,21	4,7
0,20	6,2	0,30	4,45
0,25	5,95	0,40	4,1
0,30	5,55	0,50	3,9
0,40	4,6	0,65	3,6
0,50	3,8	0,85	3,0
0,60	3,1	1,05	2,45
0,65	2,95		
0,70	2,8		
0,80	2,6		
1,00	2,4		
1,50	2,15		

(1) Valeurs calculées à partir de données numériques fournies par les tables de Landolt.

(2) Les valeurs inférieures à 4 ont été corrigées à l'aide de l'équation (1), mais elles constituent encore, dans certains cas, des limites supérieures car il n'a pas été tenu compte de l'influence de l'alcool sur le coefficient d'activité des ions H^+ .

valeurs expérimentales une différence plus faible que 0,95⁽¹⁾. Les différences observées, comprises entre 1,1 et 1,2, indi-

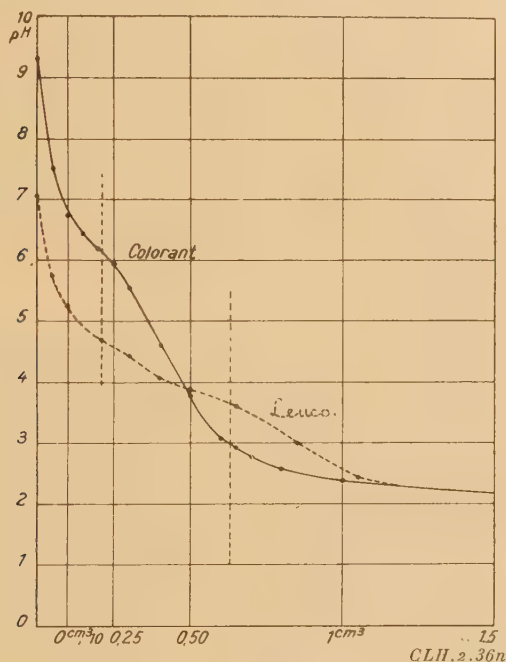


Fig. XII. — Titration électrométrique du carbinol et de la leucobase du violet de Doebner (60 o/o d'alcool).

quent que l'influence mutuelle des deux fonctions amine, en *para-para'* sur deux noyaux différents, est en réalité à peine perceptible.

(¹) Dans le cas tout à fait comparable des diacides, nous avons vu (p. 65) que c'est seulement lorsque les ordonnées correspondant à la première et à la deuxième inflexion sont très différentes qu'elles mesurent correctement les cologarithmes des constantes de dissociation de la molécule et de son ion monovalent. Supposons qu'au lieu d'une molécule de diamine, la solution ait renfermé deux molécules identiques et indépendantes d'une monoamine : la différence de pH entre les points correspondant à K_{H_1} et à K_{H_2} ($1/4$ et $3/4$ de l'acide chlorhydrique total nécessaire pour la saturation) aurait été, d'après l'équation (2) :

$$-\log .1/3 + \log 3 = 0,954.$$

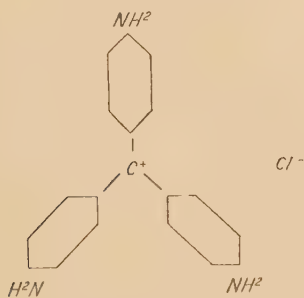
Au contraire pour la base du violet de Doebner, ou *p.p'*. diaminotriphénylcarbinol, $\frac{K_{H2}}{K_{H1}}$ est supérieur à $10^{3,3}$. C'est le phénomène de la concentration de la basicité, qualitativement connu depuis longtemps et désigné (dans le cas de la fuchsine) sous le nom de « préférences monoacides de la rosaniline ». Des rapports à peu près égaux s'observent pour tous les carbinols aminés dont les sels sont des colorants et pour les diamines où les deux fonctions sont fixées en *para* sur un même noyau benzénique.

c) INTERPRÉTATION

Lorsque nous comparons un colorant à sa leucobase, les secondes constantes de dissociation, qui correspondent dans les deux cas à des fonctions amine identiques, ne sont pas égales. L'inégalité des valeurs trouvées, pour le rapport de la première à la deuxième constante de dissociation, ne tient donc pas uniquement à la différence de nature de la première fonction basique. Une différence de position des groupements ionisables suivants, par rapport à la charge de l'ion monovalent, doit aussi intervenir.

Ce fait ne paraît guère conciliable avec l'écartement des groupements basiques exigé par la théorie quinonique et par toutes celles qui placent sur un des azotes la charge positive des cations de triarylméthyles. Il s'explique au contraire immédiatement si l'on admet l'existence d'un ion triarylcarbonium coloré, *ion monovalent du carbone tricoordonné*, dans lequel, par rapport aux fonctions amine, la charge due à la perte d'un électron par le carbone central occupe une position *para* ⁽¹⁾.

(1) L'interprétation précédente entre dans le cadre des idées générales récemment développées par G. Urbain (45). Indépendamment des nombreuses recherches physico-chimiques qui permirent de mettre en évidence l'ionisation des sels de carbinols non aminés, on a remarqué depuis fort longtemps que les alcools tertiaires présentent



Parafuchsine

Nous verrons que, pour le triphénylcarbinol et ses dérivés mono-, di-, et triaminés, le rapport, d'un terme au précédent, des premières constantes de dissociation se rapproche de 1 lorsque ces constantes augmentent; mais vers $K_H = 10^{-5}$, pour le carbinol du violet de Doebner et la pararosanine d'une part, pour l'aniline et la paradiamine d'autre part, le rapport observé est du même ordre de grandeur ($10^{4,6}$); il est beaucoup plus faible pour les leucos dont les fonctions basiques sont certainement portées par des noyaux différents.

L'exaltation de la première dissociation est à peine marquée pour la métadiamine : de même Baeyer a découvert que seuls les dérivés parapolysaminés du triphénylcarbinol fournissent des colorants, ce qui revient à dire que c'est seulement en para que la « basicité induite » est suffisamment nette pour que le carbone tertiaire puisse devenir plus basique qu'une fonction amine aromatique ($-\log K_H > 4,6 + \epsilon$). Par contre, en ortho du carbone central, l'introduction d'un groupement aminé dans la molécule du vert malachite par exemple ($-\log K_H \approx 7$), diminue la basicité relative du carbone, par rapport à celle des fonctions amine, au point que les solutions acétiques du carbinol triaminé ainsi obtenu sont incolores à froid : on constate en effet que la première basicité de l'orthophénylène diamine est faible, la seconde à peine perceptible.

des propriétés basiques, même en série grasse (127). Puisque l'influence électrochimique mutuelle des deux groupements ionisables de la paraphénylène diamine est déjà si nette, on conçoit que la présence de plusieurs fonctions amine, en cette position privilégiée, puisse accroître considérablement la basicité du carbone central, et même la rendre prédominante,

d) INFLUENCE DU SOLVANT

Les dérivés du di- et du triphénylméthane sont à peu près insolubles dans l'eau et ont dû être étudiés par extrapolation à l'eau pure des valeurs obtenues dans des mélanges hydro-alcooliques de moins en moins riches en alcool (128, 112).

Conformément à ce qu'on pouvait prévoir pour des bases oxhydrilées, les constantes de dissociation des colorants augmentent considérablement avec le titre en alcool de la solution (Violet de Doebner : alcool 79°, 6,36; 60°, 6,20; 36°, 6,08). Tout différent est le cas des amines primaires, de l'aniline en particulier; Mizutani avait constaté que l'alcool diminue peu la basicité apparente : en effet pour les leucos du violet de Doebner et de la fuchsine, les différences observées dépassent à peine la limite des erreurs d'expérience ($\pm 0,1$ unité de pH).

Pour les *dérivés diméthylaminés tertiaires*, on constate (peut-être plus nettement encore) la concentration de la basicité qui vient d'être signalée, mais je n'ai guère obtenu jusqu'à présent que des résultats qualitatifs, car l'influence de l'alcool sur la dissociation des fonctions amine est ici très appréciable et la solubilité infime de ces produits dans les alcools de faible titre rend impossible toute extrapolation à l'eau pure. On pourrait songer à l'acétone, alors que cet excellent solvant réagit assez rapidement sur les fonctions amine primaire. La pyridine est inutilisable : trop basique elle-même pour l'étude des leucos ($-\log K_H = 5,2$), elle fournit en outre des cations complexes incolores avec les sels de carbinols. Les mélanges de glycérine et d'eau, d'alcool, d'eau et de benzène (1 à 10 o/o) conviennent parfois.

Une étude électrométrique tant soit peu précise exigerait au préalable la mesure des coefficients d'activité des ions H^+ dans ces divers solvants mixtes.

C'est l'insolubilité des carbinols et des aminotriphénylméthanes dans l'eau pure, seul milieu ionisant bien connu, qui a été la plus grave difficulté rencontrée au cours de ce travail. Nous

ne reviendrons pas sur la purification des colorants, souvent très laborieuse (p. 27).

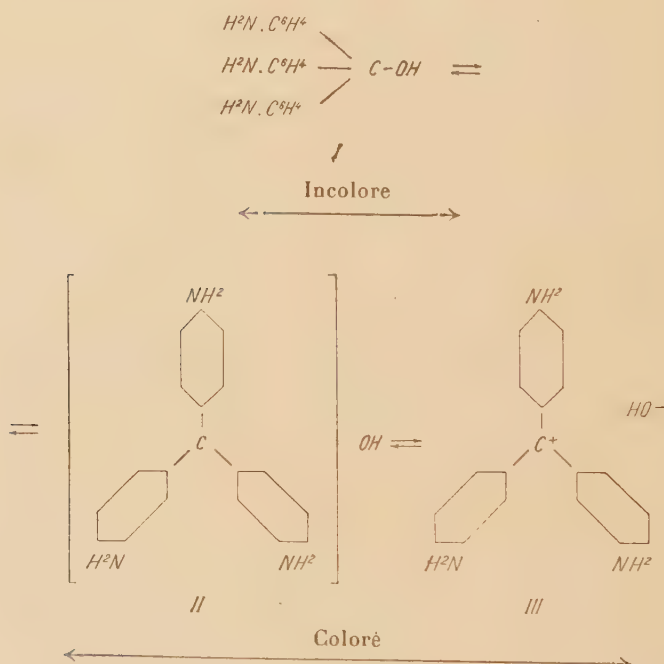
e) TITRAGE INVERSE ET INTERPRÉTATION

Si, au lieu de titrer le carbinol par un acide, on ajoute de la soude aux solutions de colorants, l'équilibre n'est atteint que peu à peu par formation lente de carbinol ou de dérivé éthoxylé. Il semble qu'on ait affaire tout d'abord à des bases très fortes ($\log K_H < -10$) qui se transposent lentement. Hantzsch et Osswald ont constaté le même fait par étude de la conductibilité.

Il n'y a bouleversement du spectre, avec apparition de la prétendue « base quinonique » ou « base imine » jaunâtre, que dans le cas des dérivés possédant au moins un hydrogène libre à l'azote, mais j'ai vérifié sur le vert malachite que cette condition n'est pas nécessaire à la formation intermédiaire d'une base forte.

L'hypothèse de l'ion carbonium rend aisément compte de ce phénomène. Deux formes sont évidemment possibles et l'équilibre ne s'établit pas instantanément dans un sens ou dans l'autre : par action d'un acide sur les carbinols purs, on obtient souvent des solutions qui ne se colorent que peu à peu, comme s'il y avait tout d'abord formation de sels d'amine. Les sels que fournissent les carbinols avec les acides forts sont intensément colorés, même à l'état solide. Il semble donc légitime d'admettre que ce n'est pas l'ionisation proprement dite, mais en réalité le passage préalable du carbone central de l'état tétracoordonné (le plus fréquent en chimie organique) à l'état tricoordonné, autrement dit la formation d'une liaison hétéropolaire, qui détermine ici la coloration. On conçoit qu'un certain temps soit nécessaire à cette transformation par isomérisation de valence qui, comme pour les radicaux libres, exigerait le redressement en triangle des lourds noyaux auparavant placés en trois des quatre sommets d'un tétraèdre.

On aurait un double équilibre tel que :



le rapport de II à I étant extrêmement faible à la température ordinaire et en l'absence de rayonnement ultra-violet. La constante d'équilibre dont la mesure a été décrite plus haut serait en réalité le produit de la constante de dissociation vraie de la base carbonium (relative à II et III) par le rapport de (II) à (II) + (I) relatif à l'isomérisie de valence. Le parallélisme entre l'ionisation et la couleur paraît lié à la petitesse de ce dernier rapport. En effet, si (II) est de l'ordre des erreurs de mesure, on trouve nécessairement la même valeur pour $\frac{(\text{produit coloré})}{(\text{produit incolore})} = \frac{(II) + (III)}{(I)}$ et $\frac{(\text{produit ionisé})}{(\text{produit non ionisé})} = \frac{(III)}{(I) + (II)}$: le pH de demi-ionisation coïncide en particu-

lier avec le pH de demi-coloration. C'est ce que j'ai pu vérifier à 20° (à $\pm 0,1$ près), sur le violet de Doebner ⁽¹⁾.

Je ne connais pas de fait qui contredise l'interprétation précédente. Mais cette question donne lieu encore aujourd'hui à une foule de controverses dont l'examen critique sortirait des limites de ce travail.

RÉSUMÉ

Les sels que fournit le *p.p'*-diaminotriphénylcarbinol, avec une molécule d'un acide fort quelconque, sont les colorants les plus simples du groupe du triphénylméthane. La première constante de dissociation basique de ce carbinol polyaminé a été déterminée par méthode électrométrique, dans une série de mélanges eau-alcool. Le résultat de l'extrapolation à l'eau pure concorde, dans la limite des erreurs d'expérience, avec la valeur obtenue par colorimétrie, en supposant que, seules, les molécules ionisées sont colorées : il a ainsi été possible de mettre en évidence, par une mesure directe, le parallélisme entre couleur et ionisation, qualitativement observé depuis fort longtemps pour les colorants de ce groupe.

D'autre part, il y a lieu de penser que l'étude des constantes de dissociation électrolytique, et surtout celle de l'influence mutuelle de deux groupements facilement ionisables appartenant à une même molécule, sont appelées à devenir des guides précieux dans la détermination de la structure mal connue de certains composés organiques. Pour fixer la constitution des ions colorés, j'ai comparé les constantes de dissociation basiques successives des carbinols à celles de polyamines diverses.

La théorie quinonique exigerait que la charge des ions

⁽¹⁾ H. Lund (25) avait déjà obtenu un résultat comparable, quoique assez approximatif, dans l'étude des pentaméthoxytriphénylcarbinols.

colorés soit placée sur un atome d'azote. Pour le colorant, comme pour l'ion monovalent de la leucobase, les groupements ionisé et ionisables seraient donc nécessairement portés par des noyaux différents. On ne voit pas pourquoi, dans ce cas, la seconde constante de dissociation basique des colorants (qui, de toute façon, correspond à l'ionisation d'un groupement aminé) serait beaucoup plus faible que celle des leucos.

Admettons, au contraire, que la première ionisation du carbinol entraîne la formation d'un ion carbonium : dans cet ion, tous les autres groupements basiques sont séparés par un seul noyau de la charge positive du carbone central, et placés en position *para*. On conçoit aisément :

1° que l'ionisation des fonctions amine soit gênée par la proximité de cette charge ;

2° que le rapport de la première à la deuxième constante de dissociation soit du même ordre de grandeur que pour la paraphénylène diamine.

C'est précisément ce que l'expérience vérifie.

CHAPITRE VI

INTRODUCTION A L'ÉTUDE SYSTÉMATIQUE DES COLORANTS

Nous venons de constater que, seule, la théorie de l'ion carbonium coordonne d'une façon rationnelle les constantes de dissociation des dérivés du triphénylméthane. Envisagée de ce point de vue, l'étude des complexes du carbone désignés sous le nom de triarylméthyles constitue toute une nouvelle chimie de radicaux à caractère métallique, en nombre presque infini, d'électropositivité faible mais variable progressivement et à volonté. On n'insistera jamais trop sur les analogies entre les sels de fuchsine, d'or, d'argent, entre leurs complexes, leurs dérivés d'addition (cf. par ex. 38 et 129).

Je vais maintenant considérer la représentation proposée comme admise ; l'examen de quelques cas fondamentaux montrera avec quelle facilité toutes les colorations et décolorations, observées en milieu acide et alcalin, peuvent se rattacher à des phénomènes d'équilibre entre ions.

Sur l'emploi des milieux tampons. — Nous avons déjà vu que pour le violet de Doebner, le pH de demi-décoloration a été trouvé sensiblement égal au pH de demi-ionisation (5,9) ; la valeur à peine différente (6,05) observée en tampon de Mac Ilvaine (acide citrique, phosphate disodique) indique qu'en toute première approximation on peut négliger l'effet de sel pour ne tenir compte que du rôle des ions de l'eau. Il est ainsi possible de devancer l'étude électrométrique directe très laborieuse par l'emploi de tampons d'acidité progressi-

vement variable (Voir le traité classique de Clark : tampon de Mac Ilvaine entre pH 3 et 7,5 ; phosphates ; pour les pH plus faibles, acide chlorhydrique et citrate de soude, acide chlorhydrique seul de préférence, eau et acide sulfurique 66 B⁶). L'équilibre est parfois lent à s'établir et il n'est guère recommandable d'étudier l'absorption moins de 24 heures après mélange.

Les comparaisons colorimétriques ont été effectuées à l'aide de l'installation déjà décrite (p. 58 : emploi direct d'une cellule photoélectrique). J'ai, le plus souvent, simplement déterminé le pH de demi-décoloration par comparaison avec une liqueur type de concentration moitié mais de pH correspondant au maximum d'intensité. Cette méthode permet d'éviter l'emploi d'un colorimètre ; elle suppose qu'il existe au moins un pH où pratiquement toute la base est à l'état de sel coloré (ce qui, précisément pour le violet de Doebner, n'est que grossièrement approché). On admet aussi que la loi de Beer est applicable aux colorants du triphénylméthane : les recherches spectrographiques préalables ont montré que cette hypothèse est légitime. Enfin une étude précise ne serait possible qu'en thermostat, car l'élévation de la température déplace considérablement les équilibres.

a) TRIPHÉNYLCARBINOL

En milieu aqueux de plus en plus acide, la solubilisation du carbinol, et par suite la formation de sel, accompagnent l'apparition de la couleur jaune citron : le maximum de la bande est dans l'ultra-violet. L'étude de la solution aqueuse saturée à 25° (environ $n/10^6$) indique un point de demi-coloration dans l'acide sulfurique 13 *n* (¹).

(¹) Conant et Werner (130) ont titré le carbinol, et quelques-uns de ses dérivés méthoxylés, à l'aide de l'électrode à chloranile en milieu acétique ; la confrontation de leurs résultats avec ceux de Lund (25) situe la constante de dissociation basique K_{OH} du produit non substitué vers 10—18,5. L'activité de l'eau dans les solutions sulfuriques concentrées serait donc extrêmement faible.

b) *p*.AMINOTRIPHÉNYLCARBINOL

Nous avons là un exemple particulièrement simple de composé polybasique dissymétrique : il y a compétition entre la basicité du carbone central et celle de la fonction amine.

Vers pH 5, et au-dessous, la solubilité croît brusquement et les tampons prennent une légère teinte jaune qui paraît orange sous grande épaisseur, en raison de la position de la bande à la limite du spectre visible. Le titrage électrométrique direct, difficile et peu précis à cause du manque de solubilité de la base dans l'alcool, a pu être effectué en solution $n/500$ et indique une valeur de $-\log K_H$ voisine de 4,6 comme pour l'aniline : cet ordre de grandeur, ainsi que la faible absorption de la solution aqueuse par rapport aux solutions aussi diluées de sels de triphénylcarbinol non substitué, indiquent que c'est la basicité de la fonction amine aromatique qui l'emporte dans le cas du carbinol mono-aminé.

Pour le monoaminotriphénylméthane, l'extrapolation de valeurs obtenues dans des mélanges d'eau, d'alcool et de benzène a donné : $-\log K_H = 4,35$: l'apparition d'un oxhydrile basique sur le carbone tertiaire modifie donc le logarithme de la constante de dissociation de l'ion ammonium en para de $\varepsilon = 4,6 - 4,35 = + 0,25$.

L'étude du carbinol en tampons, au-dessous de pH 4, montre que l'intensité de la couleur, et par suite le rapport des concentrations des cations coloré et incolore, restent, en solution aqueuse diluée, indépendants du pH : en effet, la molécule non ionisée étant commune, le rapport des concentrations (C^+) et (A^+) des deux ions, au carbone et à l'amine, doit être égal à celui des coefficients d'ionisation des deux fonctions basiques c'est-à-dire, d'après l'équation (4), au rapport inverse des K_H . (pour les notations, voir p. 66) :

$$\frac{(C^+)}{(A^+)} = \frac{K_{HA^+}}{K_{HC^+}}, \text{ avec } K_{HC^+} = \frac{K(H^2O)}{K_{OH}}$$

L'acidité n'intervient pas dans cette expression qui reste constante tant que le produit des ions de l'eau $K.(H^2O)$ est le même.

Au contraire, en solution sulfurique concentrée ($> 4n$), le spectre ne change pas tout d'abord, mais l'intensité augmente pour atteindre, au-delà de $10 n$, un maximum égal à m fois l'intensité en milieu aqueux dilué. On peut en déduire la constante de dissociation de la base carbonium dans l'eau pure :

$$\frac{K_{HA^+}}{K_{HC^+}} = \frac{\frac{1}{m}}{1 - \frac{1}{m}}$$

ce qui donne pour $m = 65$, moyenne des valeurs expérimentales :

$$K_{HC^+} = 10^{-2,8}.$$

K_{OH} est donc voisin de $10^{-11,2}$.

Le *p*.aminotriphénylcarbinol constitue un *indicateur du produit des ions de l'eau* : ses solutions sont très vivement colorées mais peu stables (p. 88) dans l'acétone aqueuse à 50 o/o où $(H^+).(HO^-)$ est approximativement égal à 10^{-16} (25); l'addition d'alcool à l'eau a moins d'influence; celle de glycérine moins encore.

c) *p.p'*.DIAMINOTRIPHÉNYLCARBINOL. SUR LA FORMATION
DES SELS HYDRATÉS ET INCOLORES

Le violet de Doebner est, avec le vert malachite, le plus simple de tous les colorants du groupe du triphénylméthane dont il présente déjà toutes les propriétés caractéristiques, notamment le phénomène de redécoloration par les acides. D'où l'intérêt de l'étude de son carbinol.

Désignons par N la molécule neutre, par C^+ l'ionisation

du carbone central, par A^+ celle d'une fonction amine, par $A+A^+$ celle des deux. Trois ions sont possibles :



car on peut négliger, au-dessus de pH 2, les concentrations de $C+A^+$ et de $C+A+A^+$ (1).

Soit ε l'augmentation de la basicité propre de la fonction amine résultant du remplacement de l'hydrogène tertiaire par l'hydroxyle à propriétés basiques. L'étude du dérivé monoaminé a montré que ε est faible ; nous pouvons supposer que cette petite correction garde ici la même valeur logarithmique, soit 0,25. On a donc, en se reportant aux constantes approchées indiquées p. 84 pour la leucobase :

$$K_{HA^+} = \frac{(N) (H^+)}{(A^+)} = 10^{-4,75+\varepsilon} = 10^{-5,0} \quad (5)$$

$$K_{HA^+A^+} = \frac{(A^+).(H^+)}{(A+A^+)} = 10^{-3,85} \quad (6)$$

$$K_{HC^+} = \frac{(N).(H^+)}{(C^+)} = 10^{-5,9}.$$

Même aux pH élevés où $(A+A^+)$ est négligeable, $\frac{(A^+)}{(C^+)} = 10^{-0,9}$, soit environ 1/8, ce qui montre :

1° que la transformation en sel coloré n'est pas totale ;

2° que, pour K_{HC^+} , la valeur expérimentale $10^{-5,9}$ obtenue par colorimétrie et par électrométrie est légèrement trop faible. Sans entrer dans le détail des calculs de correction, on voit que K_{HC^+} est plus près de $10^{-5,8}$. (7)

(1) L'étude électrométrique a montré, en effet, qu'une fois le sel de carbonium obtenu, l'ionisation des fonctions amine n'a plus lieu qu'en milieu très acide ; la réciproque résulte de ce que la concentration du même ion dissymétrique bivalent doit obéir aux équilibres régissant les deux mécanismes. L'emploi du spectrographe permet de contrôler que vers pH 2 la coloration très affaiblie n'a guère changé de teinte (cf. p. 53). Pour les leucobases au contraire la formation d'un ion $-NH_3^+$ agit à peine sur les fonctions amine suivantes : tout porte à croire que l'apparition d'un oxhydrile en *para* ne change rien à ce fait, d'où l'ion double $A+A^+$.

Je tire de (5), (6) et (7) :

$$\frac{(A+A^+)}{(C^+)} = (H^+) \cdot \frac{K_{HC^+}}{K_{HA^+} \cdot K_{HA^+A^+}} = (H^+) \cdot 10^{+3,05} \quad (8)$$

Alors que le rapport des concentrations des ions monovalents à l'amine et au carbone reste constant, la concentration relative de l'ion divalent à l'amine croît comme la première puissance de l'acidité. Si le pH est assez bas, les deux fonctions amine de force voisine finissent donc par l'emporter sur la fonction basique carbonium, plus forte mais unique. La décoloration effectivement observée en milieu acide confirme notre hypothèse de départ : seuls les ions carbonium sont colorés.

Dans une récente étude du vert malachite, Cohen Henriquez (131) a observé les mêmes faits et cherché à les coordonner d'après la théorie quinonique ; il signale la valeur imprévue trouvée pour une constante. Le raisonnement précédent échappe à de telles difficultés.

Négligeons en effet A^+ (environ 1/15 du total) ; la demi-décoloration acide doit avoir lieu pour pH 3,05. Les valeurs trouvées varient entre 2,9 (acide chlorhydrique) et 3,15 (tampon phosphate-acide citrique) (1).

Ces résultats confirment les déductions précédentes. La théorie de l'ion carbonium coloré rend compte quantitativement des propriétés électrochimiques d'un colorant du triphénylméthane, puisqu'elle fournit *a priori* certaines constantes de dissociation qui échappent à la mesure directe mais dont la connaissance permet de prévoir les faits observés.

Bien entendu, si l'acidité augmente encore (vers pH 0,5 pour le violet diaminé), on obtient, après décoloration totale,

(1) Sidgwick (108) a étudié la cinétique de la coloration et de la décoloration du violet par les acides : il a mis en évidence expérimentalement la relation : $\frac{(\text{sel coloré}) \cdot (H^+)}{(\text{sel acide})} = K$, et les données numériques du mémoire correspondent à $K = 10^{-3,1}$.

des ions mixtes à l'amine et au carbone : $C^+A^+A^+$. Les sels jaunes correspondants sont très solubles, dépourvus de propriétés tinctoriales et présentent un spectre comparable à celui des sels de triphénylcarbinol.

En milieu alcoolique, la basicité apparente des groupements aminés décroît légèrement, celle du carbinol augmente au contraire; pour ces deux raisons la gamme de pH correspondant aux sels colorés doit s'élargir. C'est ce que l'expérience vérifie. Une élévation de température agit souvent dans le même sens.

a) AUTRES COLORANTS AMINÉS

La décoloration du vert-malachite par les acides exige un pH plus faible que celle du violet de Doebner : le rapport entre le K_H du carbonium et le produit des K_H des fonctions amine est donc moindre. Plus complexe est le cas des colorants triaminés où, déjà lors de la décoloration, apparaît un certain pourcentage d'ions doubles dissymétriques C^+A^+ ; le carbinol est en général assez basique ($-\log K_H \approx 7,4$ pour la parafuchsine), mais la décoloration est favorisée par la présence des trois fonctions amine et de l'ion triple $A^+A^+A^+$ dont le rapport de la concentration à celle de C^+ croît comme le carré de l'acidité.

Remarques. — I. Nous pouvons représenter par des constantes facilement mesurables les propriétés électrochimiques qui caractérisent un colorant donné du groupe du triphénylméthane, par exemple :

résistance à la décoloration par les alcalis :

$$-\log K_{HC^+}$$

résistance à la décoloration par les acides :

$$-\log \frac{K_{HC^+}}{K_{HA^+} \cdot K_{HA^+A^+} \cdot K_{HA^+A^+A^+}}$$

résistance au virage par les acides :

$$+\log K_{H.C^+A^+}$$

II. Les sels polyacides incolores sont faciles à préparer à l'état solide : ils renferment tous une molécule de colorant, un excès d'acide fort et *au moins une molécule d'eau*, ce qui s'explique aisément, car nous avons vu que l'acide sature les fonctions amine et non le carbinol.

RÉSUMÉ

Le triphénylcarbinol, et les plus simples de ses dérivés aminés en *para*, ont été étudiés successivement dans des milieux très divers. L'hypothèse suivant laquelle, seuls, les ions au carbone sont colorés suffit pour expliquer tous les phénomènes de coloration et de décoloration observés. Un calcul rapide d'équilibre entre ions rend compte quantitativement de la formation des sels d'amine polyacides, hydratés et incolores.

QUATRIÈME PARTIE

INTERPRÉTATION DE LA RÉACTION DE SCHIFF

Nous étudierons successivement :

1. la décoloration de la fuchsine en présence d'ions sulfite ;
2. l'action combinée des aldéhydes et de l'acide sulfureux sur les fonctions amine primaire du colorant.

Nous chercherons enfin à comprendre comment :

3. les groupements ainsi formés entraînent la recoloration.
-

CHAPITRE PREMIER

SUR LA DÉCOLORATION PAR LE GAZ SULFUREUX DANS LE GROUPE DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

L'étude *en milieux tampons* (fig. IV, p. 54) montre que l'addition de quantités croissantes d'anhydride sulfureux rétrécit progressivement la zone de pH correspondant aux sels colorés. Nous avons vu qu'en solution diluée l'acide sulfureux n'agit guère sur les amines primaires que par les ions H^+ libérés. C'est donc directement sur la fonction carbinol que doit s'exercer l'action particulière de cet acide. On a pu, en effet, isoler non seulement les acides leucosulfoniques correspondant aux divers colorants aminés et phénoliques, mais aussi celui du triphénylcarbinol. D'autre part, la présence d'eau est nécessaire à la décoloration : ce n'est pas l'anhydride qui agit, mais l'acide ou ses ions. Enfin, pour la parafuchsine, j'ai constaté que, si la courbe donnant l'intensité finale de la teinte en fonction du pH passe par un maximum, au contraire la vitesse initiale de décoloration par une quantité donnée de gaz sulfureux, considérable vers pH 7, devient très lente pour de fortes acidités. Tout se passe comme si, à la décoloration par les ions HO^- de l'eau venait s'ajouter la possibilité pour l'ion positif carbonium de fournir, par un mécanisme identique, un complexe avec SO_3^{--} .

Soient k la constante de dissociation de l'acide leucosulfonique, k' la seconde constante de dissociation de l'acide sulfureux, K_d et K'_d les constantes de décomposition de l'acide complexe et de son ion. On voit immédiatement

que : $\frac{k}{k'} = \frac{K_d}{K'_d}$. Les acides sulfoniques étant en général fortement dissociés, il est plausible d'admettre que k est plus grand que k' (dont la valeur très faible a été déterminée p. 70 : $10^{-6,96}$). K_d est alors supérieur à K'_d , autrement dit l'acide leucosulfonique est moins décomposé à l'état d'ion $(H^2N.C^6H^4)^3.C.SO^{3-}$ qu'il ne l'est à l'état de molécule entière $(H^2N.C^6H^4)^3.C.SO^3H$. De toute façon, c'est l'ion qui a tendance à prédominer. Cette considération constitue (avec l'argument cinétique précédent) deux raisons pour lesquelles il semble rationnel de faire jouer aux ions SO^{3--} , et non aux ions SO^3H^- , un rôle prépondérant dans la décoloration.

En milieu non tamponné, on est ainsi conduit à admettre une double action de l'acide sulfureux :

1° les ions H^+ agissent sur les fonctions amine et sur le carbone central suivant le processus complexe étudié au chapitre précédent ;

2° l'anion bivalent se fixe sur le carbone central à la manière des ions négatifs provenant d'acides très faibles, tels que



Les constantes de dissociation de l'acide sulfureux étant l'une supérieure à 10^{-2} , l'autre égale à $10^{-6,96}$, l'anhydride introduit est à peu près totalement à l'état de SO^3H^- en milieu faiblement acide et on peut poser vers pH 4 ou 5 :

$$(SO^{3--}) = (SO^3H^-) \cdot \frac{10^{-6,96}}{(H^+)} \neq (SO^2 \text{ introduit}) \cdot \frac{10^{-7}}{(H^+)} ,$$

ce qui constitue un produit ionique comparable à celui de l'eau. Mais, alors que, pour une acidité donnée, (HO^-) ne peut dépasser $\frac{10^{-14}}{(H^+)}$, (SO^{3--}) augmente bien au delà avec la quantité d'anhydride introduite : dans les conditions indiquées, une solution sulfureuse $m/10^4$ renferme déjà mille fois plus de SO^{3--} que de HO^- .

L'équation générale (3- p. 66) donne alors :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log k' - \log (\text{SO}^3\text{H}^-) + \log K_{\text{SO}^3-} - \log \frac{(\text{B}^+)}{(\text{BSO}^3-)} \\ &= 7 - \log (\text{SO}^2 \text{ introduit}) + \log K_{\text{SO}^3-} - \log \frac{(\text{B}^+)}{(\text{BSO}^3-)} . \end{aligned}$$

Mais il y a aussi des ions HO^- :

$$\text{pH} = 14 + \log K_{\text{OH}} - \log \frac{(\text{B}^+)}{(\text{BOH})} .$$

D'où :

$$\log \frac{(\text{BSO}^3-)}{(\text{BOH})} = 7 + \log (\text{SO}^2 \text{ introduit}) - \log K_{\text{SO}^3-} + \log K_{\text{OH}} .$$

Si l'on connaît déjà la basicité K_{OH} du colorant, tout est mesurable, dans cette équation, sauf K_{SO^3-} . Une expérience suffit en principe pour le déterminer : on évalue le pourcentage de sel décoloré, en présence puis en l'absence d'une quantité connue d'anhydride sulfureux, dans un milieu de pH bien déterminé et convenablement choisi ; il y a avantage à ce que la décoloration par les anions de l'eau soit relativement faible, mais encore mesurable avec précision. On calcule alors aisément $\log \frac{(\text{BSO}^3-)}{(\text{BOH})}$ (en tenant compte de ce que le coefficient d'ionisation basique $\frac{(\text{B}^+)}{(\text{BOH})}$ ne change pas à pH constant). Bien entendu il faut vérifier que la valeur trouvée pour K_{SO^3-} est constante, si le pH varie dans les limites où les approximations indiquées sont valables.

— $\log K_{\text{SO}^3-}$ fournit une mesure de la tendance du carbinol à donner un acide leucosulfonique, autrement dit *de la sensibilité du colorant à l'acide sulfureux*. Il serait évidemment intéressant de comparer les divers colorants de ce point de vue, mais une étude aussi précise n'est pas indispensable pour éclairer le mécanisme de la réaction de Schiff.

Par titrage à l'iode de l'acide sulfureux libéré, Wieland a directement étudié la dissociation des acides leucosulfoniques en milieu acide : les résultats obtenus indiquent que leur stabilité suit à peu près l'ordre de facilité de décoloration des sels de carbinols polyaminés par les acides. Et nous avons vu p. 56, à propos de la fuchsine S, que la décoloration des produits sulfonés est particulièrement difficile.

CHAPITRE II

LA RECOLORATION PAR LES ALDÉHYDES

a) RÔLE DES FONCTIONS AMINE PRIMAIRE

Les fonctions amine interviennent, car, seuls, les dérivés polyaminés primaires subissent la recoloration. Le cas idéal est celui de la fuchsine ou de la parafuchsine. J'ai vérifié que, si on laisse de côté le formol, en l'absence d'acide sulfureux libre, la fuchsine décolorée par un acide quelconque ne subit pas la recoloration caractéristique sous l'action des aldéhydes. Sur ce point comme sur beaucoup d'autres, le présent travail a fourni l'occasion de constater la parfaite exactitude des observations de Wieland et Scheuing : je ne pense pas cependant que leur interprétation de la réaction de Schiff soit satisfaisante, et cela pour plusieurs raisons :

1° la formule proposée ne met pas en relief les analogies entre le dérivé du formol (à propriétés nettement acides en présence d'ions sulfite) et ceux des autres aldéhydes ;

2° elle ne tient compte ni de la constitution qui explique le mieux les propriétés des dérivés bisulfoniques (comme l'ont montré depuis de nombreux travaux), ni des analogies observées entre la formation des acides α -aminoalcoylsulfoniques correspondants et la recoloration du réactif ;

3° elle utilise la représentation quinonique.

Les aldéhydes dont le groupement fonctionnel est fixé sur un carbone tertiaire lourdement substitué ne fournissent pas de dérivés bisulfoniques et ne donnent pas non plus la réaction de Schiff. Nous avons même constaté que les aldéhydes

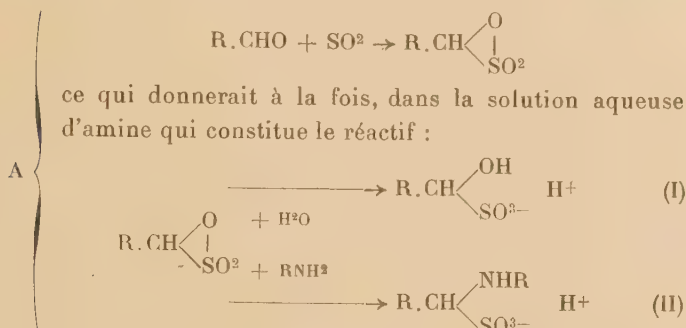
se classent à peu près dans le même ordre, si on compare l'intensité de la réaction de Schiff et la netteté du titrage par la méthode de Seyewetz en présence de sulfite (p. 42). La formation, l'instabilité, les modes de décomposition du produit de recoloration du réactif sont tout à fait comparables à ceux des acides α -aminoalcoylsulfoniques ; le rôle des phénomènes d'hydrolyse paraît le même. Seuls ont pu être isolés les aminoacides dérivés de quelques aldéhydes de faible poids moléculaire, mais dans tous les cas se manifeste leur formation intermédiaire (p. 80).

Il semble donc que, comme l'a montré Damianovich pour le formol, la recoloration en rouge violacé soit toujours due à la substitution d'hydrogènes des fonctions amine de la fuchsine par des groupements — CHR.SO³H, identiques pour un même aldéhyde, mais en nombre variable suivant les conditions et la nature de ce dernier. Avec le formol, 4 substitutions semblent possibles, mais seule la molécule trisubstituée posséderait une certaine stabilité ⁽¹⁾. Il serait difficile de dépasser, par molécule de fuchsine, 2 groupements acides pour l'éthanal et les termes suivants, 1 pour les sucres dans des conditions exceptionnellement favorables.

Cette interprétation simple aurait sans doute rallié depuis longtemps tous les suffrages si les dérivés bisulfoniques des aldéhydes OH.CHR, SO³H avaient donné la réaction de Schiff : or il n'en est rien. Les solutions sulfureuses d'aldéhydes sont absolument incapables de recolorer le réactif, pourvu qu'on ait eu soin de laisser se faire la combinaison lente ; l'acide très fort ainsi obtenu peut au contraire achever une décoloration incomplète. Mais on sait que, comme l'acétone, les aldéhydes se combinent aussi à sec au gaz sulfureux : cependant une solution d'anhydride dans l'aldéhyde,

⁽¹⁾ L'hypothèse de deux substitutions sur un même azote devant laquelle paraît avoir reculé Damianovich, est d'autant plus vraisemblable que Raschig (120) a préparé le dérivé de l'ammoniac correspondant : $\text{NH}(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H})_2$.

après plusieurs jours de contact, recolore comme ses deux constituants aussi bien la fuchsine en milieu fortement acide que le réactif. On peut imaginer le mécanisme suivant :



la réaction (II) étant de beaucoup la plus rapide, quoiqu'elle fournisse le produit le moins stable en solution acide et diluée : ces deux faits ne sont nullement incompatibles.

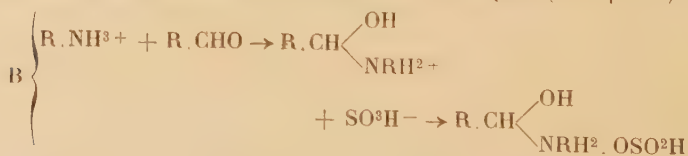
Le mécanisme proposé rend compte des diverses observations faites au cours de ce travail.

On comprend en particulier pourquoi, dans l'étude cinétique de la réaction à *pH constant*, en présence de traces d'acide sulfureux, approximativement le même ordre 2 a été observé par rapport à l'acide sulfureux et par rapport à l'éthanal (Fuchsine : $m/5 \cdot 10^3$; SO^2 : $m/10^2$ à $m/10^3$; *pH* 2,2 ; éthanal : $m/10^2$ à $m/5 \cdot 10^2$). Bien entendu, si on introduit un excès d'anhydride, l'action contraire de l'ion SO^3-- sur le carbonium fausse de plus en plus ce résultat, en diminuant surtout l'intensité de la recoloration lors du maximum.

Tout se passe comme si les groupements aminosulfiniques supposés par Wieland n'intervenaient pas. Donc, si de tels groupements existent, ils sont en tout cas très dissociés dans les conditions où se fait la réaction : l'étude électrométrique directe de la neutralisation des amines primaires par l'acide sulfureux a confirmé la généralité de ce fait. Ainsi, en admettant même que des acides aminosulfiniques puissent être préparés en milieu aqueux dans des conditions favorables, leur existence n'exclut

pas la possibilité d'un produit de recoloration où le radical carboné de l'aldéhyde et non l'atome de soufre serait directement fixé à l'azote. Idée d'autant plus vraisemblable que l'énorme excès d'acide sulfureux qui paraît nécessaire pour empêcher la décomposition de groupements aminosulfoniques en milieu aqueux, ne semble guère utile à la réaction de Schiff.

D'autre part nous avons vu que Wieland avait isolé un dérivé monosubstitué de la fuchsine et de l'éthanal relativement stable et sans doute identique, au nombre de substitutions près, au produit soluble de la recoloration. Ce complexe résiste au carbonate de sodium. Avant de fournir par décomposition un précipité de fuchsine, il se dissout dans la soude diluée, ce qui indique des propriétés acides. Tout à fait comparable est l'acide de Reinking. Au contraire les produits jaunes, parfois obtenus dans l'action des aldéhydes sur le réactif, perdent déjà leur acide sulfureux à l'air ou au contact d'une solution de bicarbonate de sodium : ils possèdent bien, comme l'ont montré Shoesmith et ses collaborateurs, toutes les propriétés qu'on est en droit d'attendre de sulfites de bases de Schiff. Ce ne sont plus des acides aminosulfoniques de médiocre stabilité, mais des sels de bases faibles et peu solubles. Ils se forment effectivement dans des conditions favorables à une réaction rapide de l'aldéhyde libre sur l'amine : pauvreté du milieu en ions sulfite, caractère acide du carbonyle aldéhydique, présence dans la molécule d'un groupement non saturé pouvant fixer le gaz sulfureux au détriment de la fonction aldéhyde (voir p. 23).



Les précipités roses sont soit des mélanges, soit des dérivés mixtes dans lesquels une même molécule de fuchsine aurait réagi à la fois suivant les mécanismes A et B par ses divers groupements aminés.

Il ressort des travaux d'Eibner (124) que cette isomérisie se retrouve, suivant les divers aldéhydes, lorsqu'on cherche à isoler les produits de leur action sur les amines aromatiques les plus simples, en présence d'eau et d'acide sulfureux : la réaction de Schiff entre ainsi dans la règle générale.

Une question de stabilité et non de constitution empêcherait seule la réaction de Schiff de se faire avec les colorants aminés secondaires ; on s'explique ainsi le semblant de recoloration observé dans le cas particulier du formol : l'étude électrométrique a montré en effet que l'acide aminoalcoylsulfonique dérivé de l'éthanal et de la méthylaniline évolue plus vite encore que celui de l'aniline.

b) MÉCANISME DE LA RECOLORATION

Il s'agit maintenant de comprendre comment les groupements sulfoniques dont la formation vient d'être mise en évidence, enlèvent, au colorant obtenu à partir de la fuchsine, toute sensibilité vis-à-vis de l'acide sulfureux.

Wieland a dit, en parlant du produit de la recoloration, « qu'il était instable et que son existence était liée à l'état de corps dissous ». On ne saurait mieux exprimer l'idée d'un ion complexe. La recoloration de la molécule polysubstituée est due à un mécanisme d'ionisation et d'influence mutuelle de groupements ionisables. On pourrait admettre, d'une façon un peu simpliste, comme pour la fuchsine acide, que les groupements sulfoniques ionisés transmettent au carbone central des propriétés basiques encore plus marquées vis-à-vis de SO_3^{2-} que de HO^- . Nous constatons en réalité que les groupements sulfoniques déplacent considérablement, en faveur du carbone central, l'équilibre entre la basicité de ce dernier et celle des fonctions amine plus proches

$$\left(\frac{K_{\text{HC}^+}}{K_{\text{HA}^+} \cdot K_{\text{HA}^+ \text{A}^+} \cdot K_{\text{HA}^+ \text{A}^+ \text{A}^+}} \right) \text{ décroît. — Voir p. 98). Même}$$

ionisés, les radicaux sulfoniques sont fortement « acidi-

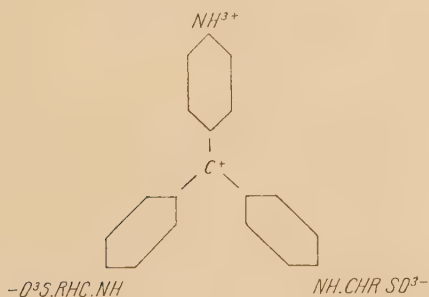
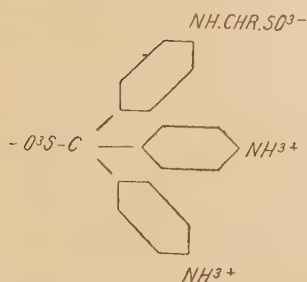
fiant » vis-à-vis des fonctions amine ⁽¹⁾ : ils écartent les ions H^+ de leur voisinage et les empêchent par suite de se fixer sur les azotes en α .

Mais il est possible de se représenter le phénomène d'une manière plus concrète. La conception de l'ion positif-négatif conduit à regarder la taurine, au point isoélectrique, comme à peu près exclusivement composée d'ions amphotères : $NH^{3+}.CH^2.CH^2.SO^{3-}$. Il en est de même pour les amino-acides carboxylés : de récentes recherches (132) ont montré que, plus les deux groupements ionisables s'écartent, plus le rapport du nombre d'ions amphotères au nombre de molécules non chargées augmente. Pour un acide polyaminé tel que la lysine, c'est l'ion dont les charges sont le plus écartées qui tend à prédominer :

$NH^2.(CH^2)^4.CH(NH^2).CO^2H$	1
$NH^2.(CH^2)^4.CH(NH^{3+}).CO^{2-}$	320.000
$NH^3+.(CH^2)^4.CH(NH^2).CO^{2-}$	1.800.000

Il y a donc lieu de penser que, dans le produit de recoloration de la fuchsine par les aldéhydes, les groupements α -aminoalcoylsulfoniques sont ionisés et que les charges positives ne se placent guère sur les azotes en α . On s'explique ainsi, non seulement la conservation du pouvoir auxochrome des groupements aminés, mais la *recoloration*. Supposons en effet qu'ici encore les charges tendent à l'écartement maximum : au point isoélectrique (qui doit correspondre à un milieu nettement acide), le dérivé monosubstitué s'ionisera sur l'un des deux autres groupements aminés pour la fuchsine, sur le second groupement pour le violet de Doebner, et pourra par suite encore être décoloré ; au contraire le dérivé disubstitué de la fuchsine et de la parafuchsine portera l'une de ses deux charges positives sur le carbone central. D'où la recoloration effectivement observée en présence d'acide sulfureux à partir de deux substitutions.

(1) Comme le montre par exemple l'étude de la taurine.



Au cours de ce travail, nous avons eu l'occasion de nous poser un certain nombre de questions auxquelles il ne sera sans doute possible de répondre que grâce à des modes de raisonnement et d'expérience assez étrangers aux disciplines classiques de la chimie des complexes du carbone. Si limités que soient encore les résultats obtenus, il serait souhaitable qu'on veuille bien les considérer comme un effort vers une plus grande unité des méthodes et des doctrines de la physique et de la chimie.

CONCLUSIONS

Le $p.p'.p''$. triaminotriphénylcarbinol fixe, vers pH 7, la charge d'un ion hydrogène pour donner un cation coloré qui doit *a priori* posséder au moins deux fonctions amine non saturées mais dont la basicité est à peu près nulle. Le $p.p'.p''$. triaminotriphénylméthane fournit facilement des sels incolores avec trois molécules d'acide : sa première constante de dissociation basique est cependant beaucoup plus faible que celle du carbinol.

Cette apparente contradiction s'évanouit si on admet que la charge positive du cation coloré n'est pas placée sur un atome d'azote (comme le voudrait la théorie quinonique), mais est due à la perte d'un électron par le carbone central. Elle occupe ainsi une position *para*, de part et d'autre d'un même noyau benzénique, vis-à-vis des trois groupements aminés dont elle gêne l'ionisation. L'ion monovalent de la paraphénylène diamine ne se transforme lui aussi en ion divalent que dans un milieu très acide.

Sous l'influence des acides, une bande d'absorption apparaît dans le spectre visible : elle accompagne vraisemblablement la liaison hétéropolaire du carbone. L'hydroxyle du carbinol est faiblement négatif par rapport au carbone qui lui est directement uni ; d'où, à l'équilibre, un pourcentage de base colorée infime. Il en est tout autrement pour la paraphuchsine, c'est-à-dire lorsque l'hydroxyle est remplacé par un chlore. Mais on sait qu'en milieu dilué, les sels d'acides forts subissent une ionisation à peu près complète : à cause de la précision limitée des mesures électrochimiques, tout se passe quantitativement comme si l'ion carbonium libéré par le sel était seul coloré.

La formule proposée revient à admettre, pour les sels de triarylméthyles, l'existence d'un ion monovalent du carbone

tricoordonné : elle rend compte des propriétés chimiques et électrochimiques des cations colorés ; elle paraît aussi susceptible de satisfaire les habitudes d'esprit des chimistes organiciens, puisque le changement d'indice de coordination du carbone central permet de distinguer les électrolytes colorés des composés voisins incolores. Il semble prématuré d'exiger davantage d'une représentation simple, en l'absence tout au moins d'une théorie physique de l'absorption, par les composés organiques, qui se prête à des vérifications numériques sur des exemples concrets aussi complexes.

Nous venons de voir :

1^o que, dans le cas du colorant, une fois l'ion carbonium formé, un pH très faible est nécessaire pour la saturation des groupements aminés ;

2^o que l'ionisation d'un des groupements aminés de la leucobase gêne à peine celle des autres groupements placés sur des noyaux différents.

Il y a lieu de penser que la transformation du méthane en carbinol ne change rien à ce dernier fait. Mais la formation de plusieurs groupements ammonium en *para* doit diminuer énormément la basicité du carbinol et, par suite, provoquer l'hydrolyse du sel de carbonium. Dans ces conditions, on conçoit que, pour le colorant dans un milieu d'acidité convenablement choisie, les dissociations basiques successives des fonctions amine, relativement faibles mais à peu près égales entre elles, puissent l'emporter sur la basicité du carbinol, forte mais incompatible avec l'ionisation d'un autre groupement, à cause de la disposition de la molécule. Le calcul indique (et l'expérience vérifie) que le pourcentage d'un ion ammonium polyvalent et incolore, par rapport à l'ion carbonium coloré, augmente comme la puissance $n-1$ de l'acidité, n étant le nombre de groupements ammonium en *para*. On s'explique ainsi la décoloration observée en milieu nettement acide, entre pH 0,5 et 3,0 par exemple.

Le pH correspondant à la demi-décoloration des sels de carbinols diamminés est approximativement égal à :

$$\log \frac{K_{HC^+}}{K_{HA^+} \cdot K_{HA^+A^+}},$$

si on désigne par K_{HC^+} , la constante d'hydrolyse de la base carbinol ; par $K_{HA^+A^+}$, K_{HA^+} les constantes de dissociation successives des ions ammonium.

Pour des acidités plus fortes encore, apparaissent finalement les ions mixtes à l'amine et au carbone, toujours jaunes.

En présence d'acide sulfureux, les ions SO_3^{--} s'unissent par une covalence au carbone central pour fournir un complexe incolore : leur action, tout à fait comparable à celle des ions HO^- de l'eau, vient s'y ajouter. La constante de décomposition de l'acide leucosulfonique, en ions carbonium et sulfite, joue un rôle identique à celui de la constante de dissociation basique du carbinol. Mais pour un pH donné, alors que la concentration des ions oxhydrile reste fixée à une valeur très faible que détermine le produit ionique de l'eau (environ $\frac{10^{-14}}{(H^+)}$), celle des ions sulfite peut augmenter considérablement avec la quantité de gaz sulfureux introduite. On constate un élargissement progressif des zones de pH correspondant aux dérivés incolores.

Si nous ajoutons un aldéhyde, la solution renfermant un excès d'acide sulfureux se recolore en un très court instant. Les composés formés, extrêmement solubles dans l'eau et le plus souvent instables, présentent une bande d'absorption dont le maximum, très variable suivant les conditions, se déplace vers 5 600-5 850 Å. C'est la *réaction dite de Schiff* : elle caractérise la fonction aldéhyde.

L'action simultanée, en milieu aqueux, du gaz sulfureux et d'un carbonyle aldéhydique libre remplace un nombre

variable d'hydrogènes des fonctions amine primaire de la fuchsine par des groupements alcoylsulfoniques — $\text{CHR}.\text{SO}^3\text{H}$, vraisemblablement ionisés. Le nombre de ces substitutions dépend de la nature de l'aldéhyde, du produit des ions de l'eau dans le milieu, des concentrations des divers constituants de la réaction. Il paraît égal à 3 pour le formol, à 2 pour l'éthanal et ses homologues supérieurs, dans les conditions analytiques courantes (grand excès d'acide sulfureux et d'aldéhyde par rapport à la fuchsine en solution aqueuse très diluée, sans alcool). La position du maximum de la bande d'absorption se maintient dans ce cas entre 5.600 et 5.700 $\text{\AA}$, suivant l'aldéhyde utilisé.

Le dérivé monosubstitué a pu seul être isolé à l'état solide et fournit encore un acide leucosulfonique. A partir de deux substitutions, les produits formés ne sont plus décolorables. La raison en est simple. Nous avons vu que la décoloration en milieu acide, avec ou sans ions sulfite, a lieu pour des pH d'autant moins élevés, autrement dit est d'autant plus difficile, que la basicité du carbone central est plus forte, celle des fonctions amine plus faible. L'exemple de la taurine, celui des amino-acides carboxylés, nous apprennent que les radicaux sulfoniques, fortement négatifs, doivent gêner l'ionisation des azotes voisins, sans exercer un effet aussi net sur le carbone central beaucoup plus éloigné. D'où, en faveur de l'ion carbonium coloré, un déplacement de l'équilibre tel que, seul, un énorme excès d'acide sulfureux puisse, dans le cas de la fuchsine, empêcher partiellement la recoloration du dérivé disubstitué qui ne possède plus qu'un groupement aminé facilement ionisable.

BIBLIOGRAPHIE

1. E. et O. FISCHER. — *Ann. Chem.*, **194** (1878), pp. 242-303.
2. A. ROSENSTIEHL. — *Ann. de Chimie* [5], **8** (1876), pp. 176-233 ; *Bull. Soc. Chim.* [2], **33** (1880), pp. 342-349, 426-432 ; [3], **9** (1893), pp. 117-129, 833-847 ; **11** (1894), pp. 213-216 ; **13** (1895), pp. 546-581 ; **15** (1896), pp. 952-964 ; *C. R. Ac. Sc.*, **116** (1893), pp. 194-197 ; **120** (1895), pp. 192-194, 264-266, 331-333, 740-743.
3. M. PRUD'HOMME. — *Bull. Soc. Chim.* [3], **13** (1895), p. 218-221.
4. E. et O. FISCHER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **12** (1879), pp. 2344-2353.
E. FISCHER et W. L. JENNINGS. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **26** (1893), pp. 2221-2225.
5. R. NIETZKI. — *Chimie der organischen Farbstoffen* (1888) ; traduct. fr. : CARRÉ et NAUD. Paris (1901), p. 142.
6. M. GOMBERG. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **33** (1900), pp. 3150-3163.
M. GOMBERG et L. H. CONE. — *Ann. Chem.*, **376** (1910), pp. 183-238.
7. F. KEHRMANN et F. WENTZEL. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **34** (1901), pp. 3815-3819.
8. A. BAAYER et V. VILLIGER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **35** (1902), pp. 1189-1201, 1754, 3013-3033 ; **36** (1903), pp. 2774-2796 ; **37** (1904), pp. 597-612, 1183-1184, 2848-2880, 3153-3163, 3191-3210 ; **38** (1905), pp. 569-590, 1156-1165.
A. BAAYER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **40** (1907), pp. 3083-3090 ; **42** (1909), pp. 2624-2633 ; *Ann. Chem.*, **354** (1907), p. 152-204.
9. A. WAHL. — *Revue générale des sciences*, **16** (1905), pp. 558-568.
10. E. FUHRMANN. — *Traité des matières colorantes et de leurs diverses applications*. Dunod, Paris (1922).
11. P. CASTAN. — *Chimie des matières colorantes organiques*. Doin, Paris (1926).

12. W. SCHLENK et T. WEICKEL. — *Ann. Chem.*, **368** (1909), pp. 295-304.
13. S. SKRAUP et L. FREUNDLICH. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **55** (1922), pp. 1073-1080.
14. M. GOMBERG. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **42** (1909), pp. 406-417.
15. A. TSCHITSCHIBABIN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **40** (1907), pp. 3965-3970.
16. W. SCHLENK et E. MARCUS. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **47** (1914), pp. 1664-1678.
17. A. HANTZSCH. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **30** (1897), pp. 2334-2355.
18. A. MIOLATI. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **26** (1893), pp. 1788-1790 ; **28** (1895), pp. 1696-1701.
19. A. HANTZSCH et G. OSSWALD. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **33** (1900), pp. 278-317, 752-760.
20. W. SCHLENK, T. WEICKEL et A. HERZENSTEIN. — *Ann. Chem.*, **372** (1910), pp. 1-31.
21. K. H. MEYER et H. WIELAND. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **44** (1911), pp. 2557-2559.
22. P. WALDEN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **55** (1902), pp. 2022-2031 ; *Z. physik. Chem.*, **43** (1903), pp. 385-464.
23. F. STRAUS. — *Ann. Chem.*, **415** (1917), pp. 232-256 ; *J. prakt. Chem.* [2], **103** (1921), pp. 1-68.
24. A. HANTZSCH. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **55** (1922), pp. 953-979.
25. H. LUND. — *J. Am. chem. soc.*, **49** (1927), pp. 1346-1360.
26. K. ZIEGLER, H. WOLLSCHITT et W. MATHES. — *Ann. Chem.*, **479** (1930), pp. 90-134.
27. W. DILTHEY. — *J. prakt. Chem.* [2], **109** (1925), pp. 273-323 (1-40) ; *Ber. d. chem. Gesells.*, **62** (1929), pp. 1834-1839.
28. W. SCHLENK et J. HOLTZ. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **49** (1916), pp. 603-608 ; **50** (1917), pp. 274-275, 276-278.
29. G. DUPONT. — *C. R. Ac. Sc.*, **158** (1914), p. 716.
30. A. TSCHITSCHIBABIN. — *J. russe ph. ch.*, **46** (1914), pp. 1614-1619 (Voir aussi : *Zalkind.*, pp. 897-900) ; *J. prakt. Chem.* [2], **86** (1912), pp. 381-424.
31. W. SCHLENK et R. OCHS. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **48** (1915), pp. 676-680 ; **49** (1916), pp. 608-614.
32. K. HESS et H. WELTZIEN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **54** (1921), pp. 2511-2521.
33. P. PFEIFFER et T. BÖTTLER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **51** (1918), pp. 1819-1829.

34. H. E. FIERZ et H. KOECHLIN. — *Helv. Chim. Acta*, **1** (1918), pp. 210-218.
 35. H. E. FIERZ-DAVID. — *Kunstliche organische Farbstoffe* (1926) (R. O. HERZOG. *Technologie der Textilfasern*, III, J. Springer, Berlin).
 36. J. LIFSCHITZ. — *Z. wiss. Phot.*, **16** (1916), pp. 101, 269.
J. LIFSCHITZ et H. LOURIÉ. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **50** (1917), pp. 897-906 ; **58** (1925), pp. 2434-2440 ; *Rec. Trav. Chim.*, P. B. **43** (1924), pp. 654-670.
J. LIFSCHITZ et GIRBES. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **61** (1928), pp. 1463-1491.
 37. M. TORRELLI. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **28** (1895), pp. 1702-1707.
 38. J. SCHMIDLIN. — *Ann. de Chimie*. [8], **7** (1906), pp. 195-279.
 39. A. HANTZSCH et F. HEIN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **52** (1919), pp. 493-530 ; **54** (1921), pp. 2569-2633.
A. HANTZSCH et A. BURAWOY. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **63** (1930), pp. 1181-1191 ; **64** (1931), pp. 1622-1635 ; **66** (1933), pp. 1435-1441.
 40. A. BURAWOY. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **63** (1930), pp. 3155-3172 ; **64** (1931), pp. 462, 1635-1646 ; **65** (1932), pp. 941-947 ; **66** (1933), pp. 228-233 ; *J. prakt. Chem.* [2], **135** (1932), pp. 145-154.
 41. R. WILLSTÄTTER et J. PICCARD. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **41** (1908), pp. 1458-1475.
 42. P. PETRENKO-KRITSCHENKO. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **66** (1933), pp. 1049-1051.
 43. H. KAUFMANN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **52** (1919), pp. 1421-1435.
 44. P. PFEIFFER. — *Ann. Chem.*, **376** (1910), pp. 285-344 ; **404** (1914), pp. 1-20 ; **412** (1916), pp. 253-334.
P. PFEIFFER. — *Organische Molekülverbindungen*. F. Enke, Stuttgart (1927), pp. 29, 34, 310, 175-181.
 45. G. URBAIN. — *La coordination des atomes dans la molécule et la symbolique chimique*. Hermann, Paris (1933) ; *J. Chim. Phys.*, **30** (1933), pp. 309-318.
-
46. H. SCHIFF. — *G. R. Ac. Sc.*, **60** (1865), pp. 32-33, 913-916 ; **61** (1865), pp. 45-47 ; **64** (1867), pp. 182-184 ; **65** (1867), pp. 320-322 ; *Ann. Chem.*, **140** (1866), pp. 92-137 ; *Bull. Soc. Chim.* [2], **7** (1867), pp. 443-448.

47. C. BERTAGNINI. — *Ann. Chem.*, **85** (1853), pp. 183-196.
48. V. MEYER et CARO (J. G. SCHMIDT). — *Ber. d. chem. Gesells.*, **13** (1880), pp. 2342-2345.
49. TIEMANN (C. LORENZ). — *Ber. d. chem. Gesells.*, **14** (1881), pp. 785-795.
50. J. G. SCHMIDT. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **14** (1881), pp. 1848-1851.
51. GAYON. — *C. R. Ac. Sc.*, **105** (1887), pp. 1182-1183.
52. O. F. MÜLLER. — *Z. angew. Chem.*, **3** (1890), pp. 634-636.
53. E. MOHLER. — *C. R. Ac. Sc.*, **111** (1890), pp. 187-190 ; **112** (1891), pp. 53-54 ; *Monit. scient.*, **1** (1890), pp. 162-163 ; *Ann. de Chimie* [6], **23** (1891), pp. 121-144.
54. H. BORNTRÄGER. — *Z. anal. Chem.*, **30** (1891), pp. 208-209.
55. A. VILLIERS et M. FAYOLLE. — *C. R. Ac. Sc.*, **119** (1894), pp. 75-77 ; *Bull. Soc. Chim.* [3], **11** (1894), pp. 691-693.
56. J. PAUL. — *Z. anal. Chem.*, **35** (1896), pp. 647-659.
57. G. URBAIN. — *Bull. Soc. Chim.* [3], **15** (1896), pp. 455-456.
58. P. CAZENEUVE. — *Bull. Soc. Chim.* [3], **15** (1896), pp. 723-724 ; **17** (1897), pp. 196-199.
59. LUMIÈRE FRÈRES et SEYEWETZ. — *Bull. Soc. Chim.* [3], **15** (1896), pp. 1164-1169 ; **19** (1898), p. 137.
60. L. LEFÈVRE. — *Bull. Soc. Chim.* [3], **15** (1896), pp. 1169-1171 ; **17** (1897), p. 535.
61. BÉLA VON BITTÓ. — *Z. anal. Chem.*, **36** (1897), pp. 373-376.
62. M. PRUD'HOMME. — *D. R. P.*, 105. 862. 7.8.97.
63. M. PRUD'HOMME. — *Bull. soc. ind. Mulhouse*, **74** (1904), p. 169 ; *Z. anal. Chem.*, **46** (1907), pp. 185-186.
64. M. FRANÇOIS. — *J. Pharm. Chim.* [6], **5** (1897), pp. 521-525.
65. H. BLASER. — *Pharm. Centralhalle f. Deutschland*, **40** (1899), p. 607.
66. H. MEYER. — *Analyse et détermination de la constitution des composés organiques* (traduct. M. BERNHEIM (1924), II, p. 828).
67. P. GERLINGER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **37** (1904), pp. 3958-3963.
68. ENDO. — *Zentr. f. Bakt.*, **55** (1904), p. 105.
69. C. HARRIES. — *Ann. Chem.*, **330** (1904), p. 190.
70. K. DÜRRSCHNABEL et H. WEIL. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **38** (1905), pp. 3492-3496.

71. Fr. FAKTOR. — *Pharm. Post.*, **38** (1905), p. 153.
72. J. KLOBB et A. FANDRE. — *Bull. Soc. Chim.* [3], **35** (1906), p. 1220.
73. E. MAC KAY CHACE. — *J. Am. chem. soc.*, **28** (1906), pp. 1472-1476.
74. *Schimmels Bericht* (avril 1907), pp. 123-125.
75. *Bull. Roure Bertrand* (octobre 1907), pp. 73-75.
76. G. DENIGÈS. — *Ann. de Chimie* [8], **18** (1909), pp. 149-191.
77. G. DENIGÈS. — *C. R. Ac. Sc.*, **150** (1910), pp. 529-531.
78. L. RONNET. — *Ann. falsif.* (1910), p. 205.
79. W. J. MÜLLER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **43** (1910), pp. 2609-2613.
80. DAMIANOVICH. — *Revue générale des matières colorantes*, **13** (1909), pp. 353-359 ; **14** (1910), pp. 6-14, 67-74 ; *Thèse doct. chimie* Buenos-Ayres (1909).
81. G. DENIGÈS. — *C. R. Ac. Sc.*, **155** (1912), pp. 721-723, 1010-1012.
82. BÜCHERER. — *Lehrbuch der Farbstoff Chemie* (1914), p. 294.
83. M. FRANÇOIS et E. BOISMENU. — *J. Pharm. Chim.* [7], **11** (1915), pp. 49-68.
M. FRANÇOIS et M^{lle} SÉGUIN. — *Ann. falsif.* (1928), p. 283.
84. H. C. BIDDLE. — *J. Am. chem. soc.*, **35** (1913), pp. 273-281 ; **36** (1914), pp. 84-103, 1452-1473.
H. C. BIDDLE et C. W. PORTER. — *J. Am. chem. soc.*, **37** (1915), pp. 1571-1589.
85. M. FRANÇOIS. — *J. Pharm. Chim.* [7], **13** (1916), pp. 65-77.
86. G. G. DE BORD. — *J. of bact.*, **2** (1917), pp. 309-314.
87. H. WIELAND et G. SCHEUING. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **54** (1921), pp. 2527-2555.
88. F. FEULGEN. — *Z. f. physiol. Ch.*, **123** (1922), pp. 192-202.
89. E. WERTHEIM. — *J. Am. chem. soc.*, **44** (1922), pp. 1834-1835.
90. G. SCHEUING et O. SCHAAFF. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **56** (1923), pp. 1588-1591.
91. K. JOSEPHSON. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **56** (1923), pp. 1771-1775.
92. E. C. CROCKER. — *Ind. Eng. Chemistry*, **17** (1925), pp. 1158-1159.
93. J. B. SHOESMITH, C. E. SOSSON et A. C. HETHERINGTON. — *J. Chem. Soc. London*, **130** (1927), pp. 2221-2230.
94. G. DENIGÈS. — *Précis de chimie analytique*, 6^e édit. (1930), I, pp. 212-213.

95. G. G. RAO et N. R. DHAR. — *J. phys. Chemistry*, **35** (1931), pp. 1418-1432.
 96. P. RUMPF. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **51** (1932), pp. 503-528.
 97. WARCOLLIER et A. LE MOAL. — *Ann. falsif.*, **25** (1932), p. 272.
 98. A. KLING (et L. CUNIASSE). — *Méthodes actuelles d'expertises*, IV, pp. 400-406.
 99. P. RUMPF. — *C. R. Ac. Sc.*, **197** (1933), pp. 337-339.
 100. M. V. IONESCU et V. N. GEORGESCU. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **53** (1933), pp. 899-909.
-
101. H. E. FIERZ. — *Opérations fondamentales de la chimie des colorants*. Attinger frères, Paris et Neuchâtel (1921), p. 187.
 102. A. GUYOT. — *C. R. Ac. Sc.*, **144** (1907), pp. 1120-1122.
 103. M. CHATELET. — *Spectres d'absorption visibles et ultraviolets des solutions. Technique de leur emploi au laboratoire de chimie*. Hermann, Paris (1933); *Thèse Paris* (1934).
 104. I. F. HOMFRAY. — *J. Chem. Soc. London*, **87** (1905), pp. 1430-1443.
 105. C. FROMAGEOT. — *J. Chim. Phys.*, **24** (1927), pp. 513-516.
 106. S. A. SCHOU. — *C. R. Ac. Sc.*, **182** (1926), pp. 965-967.
 107. TIEFFENEAU et DORLENCOURT. — *Ann. de Chimie* [8], **16** (1909), p. 254.
 108. N. V. SIDGWICK, T. S. MOORE et A. C. D. RIVETT. — *J. Chem. Soc. London*, **95** (1909), pp. 889-908.
 109. J. N. BRÖNSTED. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, **42** (1923), pp. 718-728.
 110. E. C. FRANKLIN. — *J. Am. chem. soc.*, **27** (1905), pp. 820-851.
 111. L. P. HAMMETT et N. DIETZ JR. — *J. Am. chem. soc.*, **52** (1930), pp. 4795-4807.
 112. N. F. HALL et M. R. SPRINKLE. — *J. Am. chem. soc.*, **54** (1932), pp. 3469-3485.
 113. P. WALDEN. — *Das Leitvermögen der Lösungen* (OSTWALD-DRUCKER, *Handbuch der allgemeinen Chemie*). Leipzig (1924), II, p. 193; III, p. 547.
 114. R. J. WILLIAMS et R. W. TRUESDAIL. — *J. Am. chem. soc.*, **45** (1923), pp. 1348-1353.

115. P. S. DANNER et J. H. HILDEBRAND. — *J. Am. chem. soc.*, **44** (1922), pp. 2824-2841.
116. M. COURTINES et J. GELOSO. — *J. de Chim. Phys.*, **27** (1930), pp. 54-59.
117. P. RUMPF. — *C. R. Ac. Sc.*, **197** (1933), pp. 686-689.
118. J. S. WILLCOX et E. B. R. PRIDEAUX. — *J. Chem. Soc. London*, **127** (1925), pp. 1543-1546.
119. KOLTHOFF. — *Chem. Weekbl.*, **16** (1918), p. 1154.
120. F. RASCHIG et W. PRAHL. — *Ann. Chem.*, **448** (1925), pp. 265-312.
121. P. PASCAL. — *Traité de chimie minérale*, Masson, Paris (1933), II, p. 274.
122. K. REINKING, E. DEHNEL et H. LABHARDT. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **38** (1905), p. 1077.
123. H. J. BACKER et H. MULDER. — *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, **52** (1933), pp. 454-468.
124. A. EIBNER. — *Ann. Chem.*, **316** (1901), pp. 89-143.
125. MAC INNES. — *J. Am. chem. soc.*, **50** (1928), pp. 2587-2595.
126. P. RUMPF. — *C. R. Ac. Sc.*, **198** (1934), pp. 269-272.
127. L. HENRY. — *C. R. Ac. Sc.*, **142** (1906), pp. 129-136.
128. L. MICHAELIS et M. MIZUTANI. — *Z. physik. Chem.*, **116** (1925), pp. 135-159 ; **118** (1925), pp. 327-342.
129. F. MEYER. — *C. R. Ac. Sc.*, **143** (1906), p. 280 ; Or (*Traité de chimie minérale*, P. Pascal, VIII).
130. J. B. CONANT et T. H. WERNER. — *J. Am. chem. soc.*, **52** (1930), pp. 4436-4450.
131. P. COHEN HENRIQUEZ. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, **52** (1933), p. 995.
132. J. T. EDSALL et M. H. BLANCHARD. — *J. Am. chem. soc.*, **55** (1933), pp. 2337-2353.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	I

PREMIÈRE PARTIE. — Historique.

CHAPITRE PREMIER. — Les théories du triphénylméthane	5
CHAPITRE II. — La réaction de Schiff. Applications analyti- ques.	13
CHAPITRE III. — Tentatives d'explication de la réaction de Schiff	17
Résumé	23

DEUXIÈME PARTIE. — Recherches optiques.

CHAPITRE PREMIER. — Détermination préalable des consti- tuants de la réaction.	26
CHAPITRE II. — Etude spectrographique	32
a) <i>en milieu aqueux dilué.</i>	33
Résumé	47
b) <i>dans des mélanges d'alcool et d'eau, et en solu- tion aqueuse concentrée</i>	48
Résumé	57
CHAPITRE III. — Remarques sur l'étude cinétique	58
Résumé	63

TROISIÈME PARTIE

Recherches électrométriques.

CHAPITRE PREMIER. — Méthode de mesure	67
CHAPITRE II. — Eau, acide sulfureux et aldéhydes	68
CHAPITRE III. — Eau, amines et acide sulfureux.	72

	Pages
CHAPITRE IV. — Action des aldéhydes sur les solutions aqueuses de sels d'amines	76
Résumé	81
CHAPITRE V. — Contribution électrochimique à l'étude de la constitution des sels de triarylméthyles	82
Résumé	91
CHAPITRE VI. — Introduction à l'étude systématique des colorants	93
Résumé	100

QUATRIÈME PARTIE

Interprétation de la réaction de Schiff.

CHAPITRE PREMIER. — Sur la décoloration par le gaz sulfureux dans le groupe du triphénylméthane	102
CHAPITRE II. — La recoloration par les aldéhydes	105
a) <i>Rôle des fonctions amine primaire</i>	105
b) <i>Mécanisme de la recoloration</i>	109
CONCLUSIONS	112
BIBLIOGRAPHIE	116

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Constantes diélectriques des solutions aqueuses.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 6 décembre 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY

